



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

#2

REC'D 06 JUN 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02008254.1

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 02008254.1
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 19.04.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Plasmainduzierte Härtung von Beschichtungen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08J/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

Plasmainduzierte Härtung von Beschichtungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung von polymerisierbaren Zusammensetzungen, insbesondere von Lacken, mittels Plasma.

In JP 08253733-A werden Lithium-Ionen-Leitung begünstigende Beschichtungen auf leitfähigen Polymeren wie Polypyrrol oder Polyanilin beschrieben. Diese Beschichtungen in Form von dünnen Filmen enthalten Verbindungen mit Ethoxy-Gruppen und radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen, z.B. Tris(2-methoxyethoxy)vinylsilan. Die Polymerisation der Filme erfolgt in einem Plasma. In US 5211993 wird die Herstellung eines chromatographisch aktiven Materials durch Beschichtung eines Substrats mit einem Monomer und Polymerisation mittels Plasmaeinwirkung offenbart, wobei Schichtdicken von 10 Å (1 nm) aufgetragen werden. US 4885077 offenbart die Herstellung von ionendurchlässigen hydrophilen Membranen, wobei die Polymerisation eines auf eine poröse Membran aufgetragenen Monomers (Acrylsäure) durch Edelgas-Plasma-Behandlung durchgeführt wird. In JP 2045634-A ist ein Verfahren zur Verbesserung der Adhäsionsfähigkeit von Polyolefinformen durch Aufbringen einer ungesättigten Epoxyverbindung und Behandlung mit Plasma beschrieben.

JP 08188663-A beschreibt die Corona Behandlung eines Substrats, anschliessendes Aufbringen eines Monomers um wasserabweisende Eigenschaften zu erhalten und anschliessende Plasmabehandlung mit Helium und einem fluorhaltigen Gas, wodurch eine fluorhaltige Beschichtung des Substrats erzeugt wird. In keinem der vorstehend beschriebenen Verfahren werden Photoinitiatoren verwendet oder Beschichtungen mit hohen Schichtdicken hergestellt.

In WO 00/24527 wird die Plasma-Behandlung eines zu beschichtenden Substrats, anschliessendes Aufpfropfen eines ethylenisch ungesättigten Photoinitiators, sowie die darauf folgende Beschichtung mit einer konventionellen UV-härtbaren Zusammensetzung und deren Härtung mittels Bestrahlung mit UV-Licht beschrieben. Ein ähnliches Verfahren ist aus WO 01/58971 bekannt, wobei der aufzupfropfende ethylenisch ungesättigte Photoinitiator in diesem Fall durch einen ethylenisch ungesättigten Elektronen- oder H-Donor ersetzt ist.

In der Technik, insbesondere im Bereich der Beschichtungen und Lacke, werden effiziente Härtingsverfahren für polymerisierbare Zusammensetzungen, insbesondere Beschichtungen, benötigt.

Es wurde nun gefunden, dass die Härtung solcher Formulierungen, insbesondere von Lacken, durch Plasmabehandlung Vorteile bringt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Härtung einer Zusammensetzung enthaltend

- (a) mindestens eine radikalisch polymerisierbare Verbindung oder
 - (b) mindestens eine Verbindung, die unter Einwirkung einer Säure eine Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditions-Reaktion eingehen kann, oder
 - (c) mindestens eine Verbindung, die unter Einwirkung einer Base eine Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditions-Reaktion eingehen kann, oder
- ein Gemisch aus Komponenten (a) und (b), oder
ein Gemisch aus Komponenten (a) und (c); und
- (d) mindestens eine photolatente Verbindung, die durch Plasmaentladung aktivierbar ist; dadurch gekennzeichnet, dass
- die Härtung in einem Plasmaentladungsraum durchgeführt wird.

Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch mit Silizium oder Flour-modifizierte Harze, z.B. Siliconacrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloyl-ethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythritoctaacylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittriitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiol diacylat, 1,3-Butandiol dimethacrylat, 1,4-Butandiol diitaconat, Sorbittriacylat, Sorbittetraacylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacylat, Sorbithexaacylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacylat, 1,4-Cyclohexandiol diacylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen

Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acryl-amid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von länger-kettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind. (Die Bezeichnung (Meth)Acrylat im Zusammenhang dieser Anmeldung steht sowohl für „Acrylat“ als auch für „Methacrylat“).

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2000000, bevorzugt 10000-1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Als Komponente (a) kommen beispielsweise auch in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindungen in Frage. Beispiele für solche Systeme sind der EP 12339, EP 41125 und DE 2936039 zu entnehmen.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten als Komponente (b) z.B. Harze und Verbindungen, die durch Alkyl- oder Aryl-haltige Kationen oder durch Protonen kationisch polymerisiert werden können. Beispiele hierfür sind zyklische Ether, insbesondere Epoxide und Oxetane, sowie Vinylether, hydroxylhaltige Verbindungen. Auch Lactonverbindungen und cyclische Thioether sowie Vinylthioether können eingesetzt werden. Weitere Beispiele sind Aminoplaste oder phenolische Resolharze. Das sind vor allem Melamin-, Harnstoff-, Epoxid-, Phenol-, Acryl-, Polyester- und Alkydharze, insbesondere aber Mischungen von Acryl-, Polyester- oder Alkydharzen mit einem

Melaminharz. Darunter fallen auch modifizierte Lackharze wie z.B. acrylmodifizierte Polyester- und Alkydharze. Beispiele für einzelne Typen von Harzen, die unter Begriff Acryl-, Polyester- und Alkydharze fallen, sind z.B. in Wagner, *Sarx/Lackkunstharze* (München, 1971), Seiten 86 bis 123 und 229 bis 238, oder in Ullmann/*Encyclopädie der techn. Chemie*, 4. Auflage, Band 15 (1978), Seiten 613 bis 628, oder Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, 360 ff., Vol. A19, 371 ff., beschrieben. Bevorzugt enthält die Komponente (insbesondere beim Einsatz als Lack) ein Aminoharz. Beispiele hierfür sind veretherte oder unveretherte Melamin-, Harnstoff-, Guanidin- oder Biuret-Harze. Von besonderer Bedeutung ist die saure Katalyse für die Härtung von Lacken, die veretherte Aminoharze enthalten, wie z.B. methylierte oder butylierte Melaminharze (N-Methoxymethyl-, bzw. N-Butoxymethylmelamin) oder methylierte/butylierte Glycolurile.

Es können beispielsweise alle üblichen Epoxide verwendet werden, wie aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Epoxidharze. Es sind dies Verbindungen mit mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei Epoxidgruppen im Molekül. Beispiele hierfür sind die Glycidylether und β -Methylglycidylether aliphatischer oder cycloaliphatischer Diole oder Polyole, z.B. solche des Ethylenglykols, Propan-1,2-diols, Propan-1,3-diols, Butan-1,4-diols, Diethylen-glykols, Polyethylenglykols, Polypropylenglykols, Glycerins, Trimethylolpropan oder 1,4-Dimethylolcyclohexans oder des 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilins; die Glycidylether von Di- und Polyphenolen, beispielsweise von Resorcin, von 4,4'-Dihydroxyphenyl-2,2-propan, von Novolaken oder von 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan. Beispiele sind Phenylglycidylether, p-tert-Butylglycidylether, o-Icresylglycidylether, Polytetrahydrofuranglycidylether, n-Butylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, C_{12/15}-Alkylglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether. Weitere Beispiele sind N-Glycidylverbindungen, z.B. die Glycidylverbindungen des Ethylenharnstoffs, 1,3-Propylenharnstoffs oder 5-Dimethylhydantoins oder des 4,4'-Methylen-5,5'-tetramethyldihydantoins, oder solche wie Triglycidylisocyanurat.

Weitere Beispiele für Glycidyletherkomponenten (b), welche im erfindungsgemässen Verfahren zum Einsatz kommen sind beispielsweise Glycidylether von mehrwertigen Phenolen erhalten durch Reaktion von mehrwertigen Phenolen mit einem Überschuss an Chlorhydrin, wie beispielsweise Epichlorhydrin (z.B. Glycidylether von 2,2-Bis(2,3-epoxypropoxyphenol)-propan. Weitere Beispiele von Glycidyletherepoxiden, welche im Zusammen-

hang mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind z.B. in US 3018262 und im "Handbook of Epoxy Resins" von Lee und Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967), beschrieben.

Es gibt auch eine Vielzahl von kommerziell erhältlichen als Komponente (b) geeigneten Glycidyletherepoxiden wie beispielsweise Glycidylmethacrylat, Diglycidylether von Bisphenol A, z.B. diejenigen erhältlich unter den Handelsbezeichnungen EPON 828, EPON 825, EPON 1004 und EPON 1010 der Firma Shell; DER-331, DER-332 und DER-334 der Firma Dow Chemical; 1,4-Butandiol-diglycidylether von Phenolformaldehyd-Novolak, z.B. DEN-431, DEN-438 der Firma Dow Chemical; und Resorcinol Diglycidylether; Alkylglycidylether, wie beispielsweise C₈-C₁₀-Glycidylether, z.B. HELOXY Modifier 7, C₁₂-C₁₄-Glycidylether, z.B. HELOXY Modifier 8, Butylglycidylether, z.B. HELOXY Modifier 61, Kresylglycidylether, z.B. HELOXY Modifier 62, p-tert-Butylphenylglycidylether, z.B. HELOXY Modifier 65, polyfunktionelle Glycidylether, wie beispielsweise Diglycidylether von 1,4-Butandiol, z.B. HELOXY Modifier 67, Diglycidylether von Neopentylglykol, z.B. HELOXY Modifier 68, Diglycidylether von Cyclohexandimethanol, z.B. HELOXY Modifier 107, Trimethylolethan-triglycidylether, z.B. HELOXY Modifier 44, Trimethylolpropan-triglycidylether, z.B. HELOXY Modifier 48, Polyglycidylether von aliphatischen Polyolen, z.B. HELOXY Modifier 84 (alle HELOXY-Glycidylether sind von der Firma Shell erhältlich).

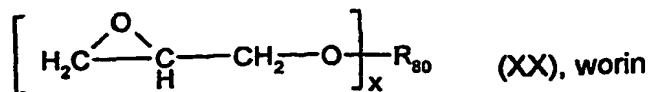
Geeignet sind auch Glycidylether, die Copolymere von Acrylestern enthalten, wie z.B. Styrol-Glycidylmethacrylat oder Methylmethacrylat-Glycidylacrylat. Beispiele sind 1:1 Styrol/Glycidylmethacrylat, 1:1 Methylmethacrylat/Glycidylacrylat, 62.5:24:13.5 Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Glycidylmethacrylat.

Die Polymere der Glycidyletherverbindungen können beispielsweise auch andere Funktionalitäten enthalten, sofern diese die kationische Härtung nicht beeinträchtigen.

Andere als Komponente (b) geeignete, bei der Firma Vantico kommerziell erhältliche, Glycidyletherverbindungen sind polyfunktionelle flüssige und feste Novolakglycidyletherharze, wie z.B. PY 307, EPN 1179, EPN 1180, EPN 1182 und ECN 9699.

Selbstverständlich können als Komponente (b) auch Mischungen von verschiedenen Glycidyletherverbindungen verwendet werden.

Für die Komponente (b) geeignete Glycidylether sind beispielsweise Verbindungen der Formel XX



x eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet; und

R₈₀ einen einwertigen bis sechswertigen Alkyl- oder Arylrest darstellt.

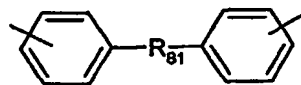
Bevorzugt sind z.B. Glycidyletherverbindungen der Formel XX

x eine Zahl 1, 2 oder 3 bedeutet; und

R₈₀ wenn x = 1 ist, unsubstituiertes oder mit C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, Biphenyl, C₁-C₂₀-Alkyl, oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C₂-C₂₀-Alkyl darstellt, oder

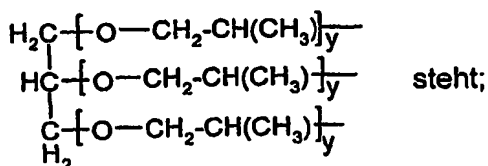
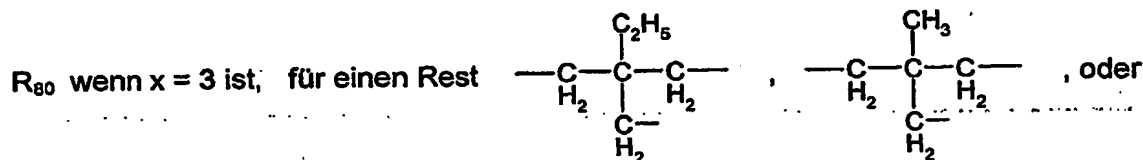
R₈₀ wenn x = 2 ist, 1,3-Phenyl, 1,4-Phenyl, C₆-C₁₀-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes C₁-C₄₀-Alkylen, durch ein oder mehrere Sauerstoffatome

unterbrochenes C₂-C₄₀-Alkylen, oder eine Gruppe

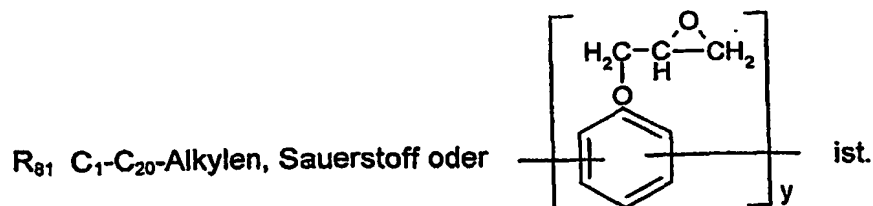


bedeutet,

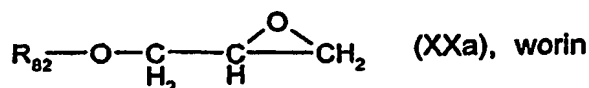
oder



y eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet; und



Die Glycidylether sind z.B. Verbindungen der Formel XXa



R_{82} unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl substituiertes Phenyl; Naphthyl; Anthracyl; Biphenyl; $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -

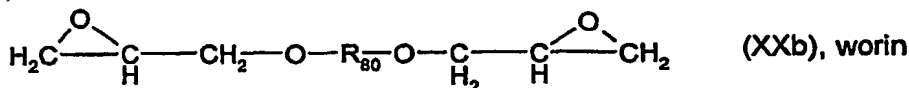
Alkyl; oder eine Gruppe der Formel $\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-R_{80}$ darstellt;

R_{80} Phenyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -

Alkyl, oder eine Gruppe  bedeutet; und

R_{81} $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl oder Sauerstoff ist.

Bevorzugt sind die Glycidylether Verbindungen der Formel XXb



R_{80} Phenyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -

Alkyl, oder eine Gruppe  bedeutet; und

R_{81} $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl oder Sauerstoff ist.

Weitere Beispiele für die Komponente (b) sind Polyglycidylether und Poly-(β -methylglycidyl)-ether, die durch Umsetzung einer mindestens zwei freie alkoholische und/oder phenolische Hydroxylgruppen pro Molekül enthaltenden Verbindung mit dem entsprechenden Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder auch in Gegenwart eines sauren Katalysators mit nachfolgender Alkalibehandlung, erhältlich sind. Es können auch Mischungen von verschiedenen Polyolen dabei verwendet werden.

Diese Ether lassen sich mit Poly-(epichlorhydrin) aus acyclischen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol und Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit, aus cycloaliphatischen Alkoholen, wie Resorcin, Chinit, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-ethan

en-3, und aus Alkoholen mit aromatischen Kernen, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin und p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan, herstellen. Man kann sie ferner aus einkernigen Phenolen, wie Resorcin und Hydrochinon, sowie mehrkernigen Phenolen, wie Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan herstellen.

Weitere geeignete Hydroxyverbindungen zur Herstellung von Polyglycidylethern und Poly-(β -methylglycidyl)ethern sind die durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral und Furfural, und Phenolen, wie zum Beispiel Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 3,5-Dimethylphenol, 4-Chlorphenol und 4-tert.-Butylphenol, erhältlichen Novolake.

Poly-(N-glycidyl)-verbindungen können beispielsweise durch Dehydrochlorierung der Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit mindestens zwei Aminowasserstoffatome enthaltenden Aminen, wie Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan, Bis(4-aminophenyl)-propan, Bis-(4-methylaminophenyl)-methan und Bis(4-aminophenyl)ether, -sulfon und -sulfoxid erhalten werden. Weitere geeignete Poly-(N-glycidyl)-verbindungen sind Triglycidylisocyanurat sowie N,N'-Diglycidyl-derivate von cyclischen Alkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff und 1,3-Propylenharnstoff, und Hydantoinen, wie zum Beispiel 5,5-Dimethylhydantoin.

Poly-(S-glycidyl)-verbindungen sind ebenfalls geeignet. Beispiele sind die Di-S-glycidyl-derivate von Dithiolen, wie Ethan-1,2-dithiol und Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether.

In Betracht als Komponente (b) kommen auch Epoxidharze, in welchen die Glycidylgruppen bzw. β -Methylglycidylgruppen an Heteroatome verschiedener Art gebunden sind, z.B. das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether/Glycidylester der Salicylsäure oder p-Hydroxybenzoesäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin und 2-Glycidyloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoinyl-3)-propan.

Bevorzugt werden Diglycidylether von Bisphenolen. Beispiele dafür sind Bisphenol A-diglycidylether, wie z.B. ARALDIT GY 250 der Firma Vantico, Bisphenol F-diglycidylether und Bisphenol S-diglycidylether. Besonders bevorzugt ist Bisphenol A-diglycidylether.

Weitere Glycidylverbindungen von technischer Bedeutung und geeignet zur Verwendung in Komponente (b) sind die Glycidylester von Carbonsäuren, insbesondere Di- und Polycarbonsäuren. Beispiele dafür sind die Glycidylester der Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure oder Trimellithsäure, oder von dimerisierten Fettsäuren.

Beispiele für Polyepoxide, die keine Glycidylverbindungen sind, sind die Epoxide des Vinylcyclohexans und Dicyclopentadiens, 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro[5.5]undecan, der 3',4'-Epoxycyclohexylmethylester der 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure, (3,4-Epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat), Butadiendiepoxid oder Isoprendiepoxid, epoxidierte Linolsäurederivate oder epoxidiertes Polybutadien.

Weitere geeignete Epoxidverbindungen sind z.B. Limonenmonoxid, epoxidiertes Sojabohnenöl, Bisphenol-A und Bisphenol-F Epoxidharze, wie z.B. Araldit® GY 250 (A), Araldit® GY 282 (F), Araldit® GY 285 (F) (der Firma Vantico), sowie photovernetzbare Siloxane, die Epoxidgruppen enthalten.

Weitere geeignete kationisch polymerisierbare oder vernetzbare Komponenten (b) sind z.B. auch den US Patenten 3117099, 4299938 und 4339567 zu entnehmen.

Aus der Gruppe der aliphatischen Epoxide eignen sich z.B. insbesondere die monofunktionellen α -Olefinepoxide mit einer unverzweigten Kette bestehend aus 10, 12, 14 und 16 Kohlenstoffatomen.

Dadurch, dass heute eine grosse Anzahl von verschiedenen Epoxidverbindungen im Handel erhältlich ist, können die Eigenschaften des Bindemittels weitgehend variieren. Eine Variationsmöglichkeit, z.B. je nach vorgesehener Verwendung der Zusammensetzung, besteht in der Verwendung von Mischungen verschiedener Epoxidverbindungen sowie im Zusatz von Flexibilisatoren und Reaktivverdünnern.

Die Epoxidharze können zur Erleichterung des Auftrages mit einem Lösungsmittel verdünnt werden, beispielsweise, wenn der Auftrag durch Spritzen geschieht. Vorzugsweise wird jedoch die Epoxidverbindung in lösungsmittelfreiem Zustand verwendet. Bei Raumtem-

peratur zähflüssige bis feste Harze können beispielsweise im heissen Zustand aufgetragen werden.

Weiterhin geeignet als Komponente (b) sind alle üblichen Vinylether, wie aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Vinylether sowie auch siliziumhaltige Vinylether. Es sind dies Verbindungen mit mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei Vinylethergruppen im Molekül. Beispiele für Vinylether, die sich für die Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren eignen, sind Triethylenglycoldivinylether, 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, der Propenylether von Propylencarbonat, Dodecylvinylether, tert.-Butylvinylether, tert.-Amyl-vinylether, Cyclohexylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Ethylenglycolmonovinylether, Butandiolmonovinylether, Hexandiolmonovinylether, 1,4-Cyclohexandimethanolmonovinyl-ether, Diethylenglycolmonovinylether, Ethylenglycoldivinylether, Ethylenglycolbutylvinyl-ether, Butandiol-1,4-divinylether, Hexandioldivinylether, Diethylenglycoldivinylether, Triethylenglycoldivinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Tetraethylenglycoldivinylether, Pluriol-E-200-divinylether, Polytetrahydrofurandivinylether-290, Trimethylolpropantrivinylether, Dipropylenglykoldivinyl-ether, Octadecylvinylether, (4-Cyclohexylmethylenoxyethen)-glutarsäure-methylester und (4-Butyloxyethen)-isophthalsäureester.

Beispiele für hydroxylhaltige Verbindungen sind Polyesterpolyole, wie z.B. Polycaprolactone oder Polyesteradipatpolyole, Glykole und Polyetherpolyole, Castoröl, hydroxyfunktionelle Vinyl und Acrylharze, Celluloseester, wie z.B. Celluloseacetatbutyrat, und Phenoxyharze.

Weitere geeignete kationisch härtbare Formulierungen sind z.B. der EP 119425 zu entnehmen.

Bevorzugt werden als Komponente (b) cycloaliphatische Epoxide, oder Epoxide auf Basis von Bisphenol A verwendet.

Die basenkatalysierte Polymerisations-, Additions-, Kondensations- oder Substitutionsreaktion kann mit niedermolekularen Verbindungen (Monomeren), mit Oligomeren, mit polymeren Verbindungen oder mit einem Gemisch solcher Verbindungen durchgeführt werden. Beispiele für Reaktionen, die sowohl an Monomeren als auch an Oligomeren/Polymeren mit dem erfindungsgemässen Verfahren durchgeführt werden können, sind die Knoevenagel-Reaktion oder die Michael-Addition. Gegebenenfalls ist die Anwesenheit wei-

terer Komponenten für die Reaktion förderlich oder notwendig. Dies ist beispielsweise in EP 1092757 offenbart.

Das anionisch polymerisierbare oder vernetzbare organische Material [Komponente (c)] kann in Form von einfach oder mehrfach funktionellen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren vorliegen.

Besonders bevorzugte oligomere/polymere Systeme (c) sind in der Beschichtungsindustrie übliche Bindemittel.

Beispiele für basisch katalysierbaren Bindemittel sind etwa

Zweikomponentensysteme aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem aktivierte CH_2 -Gruppen enthaltenden Polymer, wobei die aktivierten CH_2 -Gruppen entweder in der Hauptkette oder in der Nebenkette oder in beiden enthalten sein können, wie dies beispielsweise in der EP 161697 für (Poly)malonatgruppen beschrieben ist. Die Malonatgruppe kann dabei in einem Polyurethan, Polyester, Polyacrylat, Epoxidharz, Polyamid oder Polyvinyl Polymer entweder in der Hauptkette oder in einer Seitenkette gebunden sein. Als α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung kann jede durch eine Carbonylgruppe aktivierte Doppelbindung eingesetzt werden. Beispiele sind Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure. In den Estergruppen können auch zusätzliche Hydroxylgruppen vorhanden sein. Auch Di- und Triester sind möglich. Typisch sind zum Beispiel Hexandioldiacrylat oder Trimethylolpropantriacyrlat. Anstelle der Acrylsäure können auch andere Säuren und deren Ester oder Amide verwendet werden wie zum Beispiel Crotonsäure oder Zimtsäure.

Andere Verbindungen mit aktivierten CH_2 -Gruppen sind (Poly)acetoacetate und (Poly)cyanacetate.

Weitere Beispiele sind Zweikomponentensysteme aus einem aktivierte CH_2 -Gruppen enthaltenden Polymer, wobei die aktivierten CH_2 -Gruppen entweder in der Hauptkette oder in der Nebenkette oder in beiden enthalten sein können, oder einem Polymeren mit aktivierten CH_2 -Gruppen wie (Poly)acetoacetate und (Poly)cyanacetate, und einem Polyaldehyd-Vernetzer, wie zum Beispiel Terephthalaldehyd. Solche Systeme sind beispielsweise beschrieben in Urankar et al., Polym. Prepr. (1994), 35, 933.

Die Komponenten des Systems reagieren unter Basenkatalyse bei Raumtemperatur miteinander und bilden ein vernetztes Beschichtungssystem, welches für viele Anwendungen ge-

eignet ist. Aufgrund seiner bereits guten Witterungsbeständigkeit ist es zum Beispiel auch für Aussenanwendungen geeignet und kann bei Bedarf zusätzlich durch UV-Absorber und andere Lichtschutzmittel stabilisiert werden.

Als Komponente (c) in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen kommen weiterhin Epoxysysteme in Frage. Für die Herstellung von erfindungsgemässen härtbaren Gemischen mit Epoxidharzen als Komponente (c) eignen sich die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für solche Epoxidharze sind vorstehend unter der Komponente (b) beschrieben.

Wie aus der vorstehenden Beschreibung hervorgeht sind einige Monomeren, Oligomeren und Polymeren sowohl als Komponente (a), (b) oder (c) geeignet, da sie sowohl radikalisch, als auch säure- oder basenvernetzbar sind. So sind beispielsweise die vorstehend als basisch katalysiert härtbare Komponenten beschriebenen Zweikomponenten Systeme (2K Systeme) auch durch die Zugabe eines radikalbildenden Photoinitiators vernetzbar.

Erfindungsgemäss ist ein Verfahren wie vorstehend beschrieben, worin die Zusammensetzung als polymerisierbare Komponente lediglich radikalisch polymerisierbare Verbindungen (a) enthält.

Ausserdem Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, worin die radikalisch polymerisierbare Verbindung mindestens ein mono-, di-, tri- oder tetra-funktionelles Acrylatmonomer und/oder ein mono-, di-, tri- oder tetra-funktionelles acrylatfunktionelles Oligomer umfasst.

Ein anderes erfindungsgemässes Verfahren ist ein Verfahren, worin die Zusammensetzung als polymerisierbare Komponente lediglich kationisch polymerisierbare oder vernetzbare Verbindungen (b) enthält.

Erfindungsgemäss ist ausserdem ein Verfahren, worin die Zusammensetzung als polymerisierbare Komponente eine Mischung von mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Verbindung (a) und mindestens einer kationisch polymerisierbaren Verbindung (b) enthält.

Bei den beiden Komponenten (a) und (b) kann es sich um diskrete Verbindungen handeln, die reaktiven Gruppen, die zur radikalischen bzw. kationischen Polymerisation notwendig

sind, können jedoch auch in ein und demselben Molekül lokalisiert sein. Erfindungsgemäss ist also auch ein Verfahren, worin als Komponenten (a) und (b) kombiniert Verbindungen eingesetzt werden, welche in einem Molekül sowohl eine radikalisch polymerisierbare Gruppe als auch eine kationisch polymerisierbare Gruppe enthalten. Beispiele für solche Verbindungen sind acrylierte Epoxide.

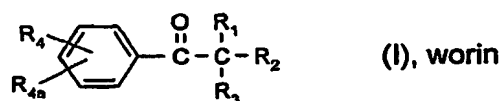
Beispiele für photolatente Verbindungen (d), die durch Plasmaentladung aktivierbar sind, sind Photoinitiatoren wie etwa radikalische Photoinitiatoren, photolatente Säuren oder photolatente Basen.

Beispiele für radikalbildende photolatente Verbindungen sind Kampherchinon, Benzophenon und dessen Derivate, Acetophenon, sowie Acetophenonderivate wie beispielsweise α -Hydroxyacetophenone, z.B. α -Hydroxycycloalkylphenylketone, insbesondere (1-Hydroxy-cyclohexyl)-phenylketon, oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon; Dialkoxyacetophenone, wie z.B. 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on; oder α -Aminoacetophenone, wie z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan; 4-Aroyl-1,3-Dioxolane; Benzoinalkylether und Benzilketale, wie z.B. Benzildimethylketal; Phenylglyoxalate und Derivate davon, z.B. dimere Phenylglyoxalate; Perestern z.B. Benzophenontetracarbonsäureperester wie etwa in EP 126541 beschrieben; Monoacylphosphinoxide, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinioxid; Bisacylphosphinoxide, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid; Trisacylphosphinoxide; Halomethyltriazine, z.B. 2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-Methyl-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, Hexaarylbisimidazol / Coinitiator Systeme, z.B. ortho-Chlorohexaphenyl-bisimidazol in Kombination mit 2-Mercaptobenzthiazol; Ferroceniumverbindungen oder Titanocene, wie beispielsweise Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolo-phenyl)-titan; O-Acyloximesterverbindungen wie sie z.B. in GB 2339571 beschrieben sind, Boratverbindungen, wie sie beispielsweise in US 4772530, GB 2307473, GB 2333777 beschrieben sind.

Die vorstehend genannten Verbindungen werden alleine oder gegebenenfalls in Kombination mit geeigneten Co-initiatoren wie z.B. Aminen, Thiolen, Phosphinen, Maleimiden usw. verwendet.

Insbesondere geeignet als Komponente (d) sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Benzophenone, Benzophenonderivate, Acetophenon, Acetophenonderivate, Halomethylbenzophenone, Halomethylarylsulfone, Dialkoxyacetophenone, Anthracen, Anthracenderivate, Thioxanthon, Thioxanthonderivate, 3-Ketocumarin, 3-Ketocumarinderivate, Anthrachinon, Anthrachinonderivate, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonderivate, α -Sulfonylaceto-phenonderivate 4-Aroyl-1,3-Dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, Phenylglyoxalate und Derivate davon, dimeren Phenylglyoxalate, Perester, Monoacylphosphinoxide, Bisacylphosphinoxide, Trisacylphosphinoxide, Halomethyltriazine, Titanocene, Boratverbindungen, O-Acyloximverbindungen, Campherchinonderivate, Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze, Eisen-arylkomplexe, Oximsulfonsäureester oder photolatenten Amine.

Interessant als radikalische Photoinitiatoren im erfindungsgemässen Härungsverfahren sind insbesondere Verbindungen der Formel I, II, III oder/und IV ist



R_1 C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy bedeutet;

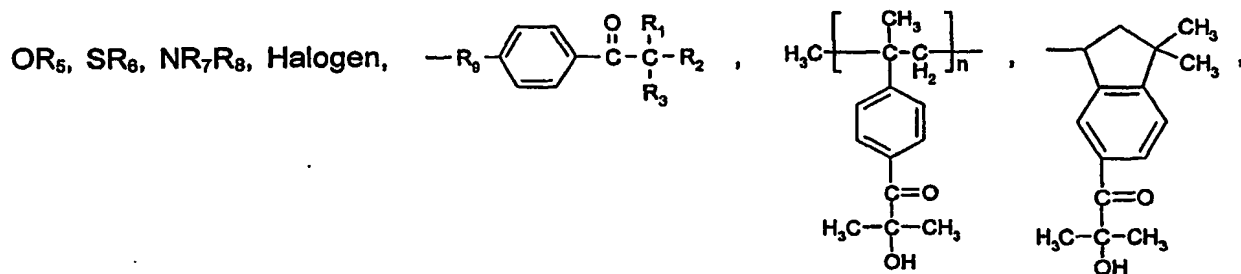
R_2 Phenyl, OR₅ oder NR₇R₈ ist;

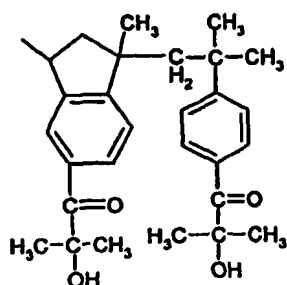
R_3 eine der für R_1 gegebenen Bedeutungen hat oder C₃-C₁₂-Alkenyl; Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkylphenyl-C₁-C₆-alkyl darstellt;

oder R_1 und R_3 , zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

wobei, wenn R_1 und R_3 beide Alkoxy bedeuten R_2 Phenyl ist;

R_4 und R_{4a} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl,





oder einen einwertigen linearen oder verzweigten Siloxan-Rest

stehen;

n für eine Zahl von 1 bis 10 steht;

R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkenyl, Phenyl, Benzyl, $Si(CH_3)_3$ oder $-[C_6H_4X]_b-R_{10}$ bedeuten;

R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_2 - C_5 -Hydroxyalkyl bedeuten, oder R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch O-Atome oder eine NR_{11} -Gruppe enthält, bilden;

R_9 eine Einfachbindung, O, S, NR_{11} , $-CH_2CH_2-$ oder $\begin{array}{c} R_{12} \\ | \\ -C- \\ | \\ R_{13} \end{array}$ ist;

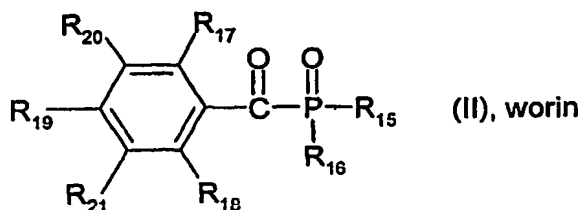
a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 12 stehen;

X S, O oder NR_{11} ist;

R_{10} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-C=C-R_{14} \end{array}$ ist;

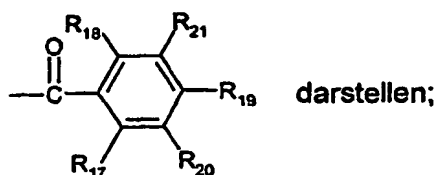
R_{11} Wasserstoff, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_2 - C_5 -Hydroxyalkyl bedeutet; und

R_{12} , R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind;



R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy; Phenyl, welches gegebenenfalls mit einem oder mehreren OR_{22} , SR_{23} , NR_{24} , R_{25} , C_1 - C_{12} -Alkyl oder Halogen

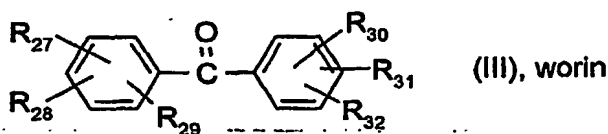
substituiert ist; bedeuten oder R_{15} und R_{16} Biphenyl, Naphthyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl oder



R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, CF_3 oder Halogen bedeuten;

R_{19} , R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, CF_3 oder Halogen bedeuten;

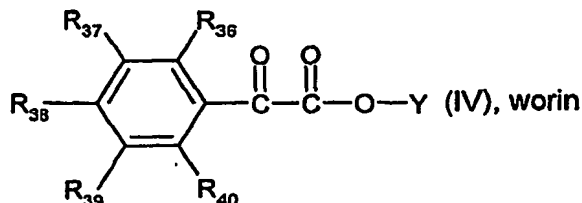
R_{22} , R_{23} , R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C_2 - C_{20} -Alkyl, welches durch O-Atome unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; darstellen; oder R_{24} und R_{25} zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch O- oder S-Atome oder eine NR_{26} -Gruppe enthält, bilden; und R_{26} Wasserstoff, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl bedeutet;



R_{27} , R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} und R_{32} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl, $-OR_{35}$, $-SR_{35}$, $-(CO)O(C_1$ - C_4 -Alkyl), Halogen, $NR_{33}R_{34}$ oder einen einwertigen linearen oder verzweigten Siloxanrest darstellen, oder R_{29} und R_{30} , jeweils in der o-Position zur Carbonylgruppe, zusammen ein S-Atom darstellen; und

R_{33} und R_{34} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl sind, oder R_{33} und R_{34} zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch O-Atome oder eine NR_{11} -Gruppe enthält, bilden; und

R_{35} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl oder Phenyl bedeutet;



R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl, Naphthyl, Halogen, CN und/oder $-OCOR_{41}$ substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl bedeuten, oder C_2 - C_{12} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist, bedeuten, oder R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} und R_{40} für OR_{42} , SR_{43} , $NR_{44}R_{45}$, Halogen, einen einwertigen linearen oder verzweigten Siloxanrest oder unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C_1 - C_4 -Alkyl oder/und ein oder zwei C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, wobei die Substituenten OR_{42} , SR_{43} , $NR_{44}R_{45}$ über die Reste R_{42} , R_{43} , R_{44} und/oder R_{45} mit weiteren Substituenten am Phenylring oder einem der C-Atome des Phenylringes 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden können;

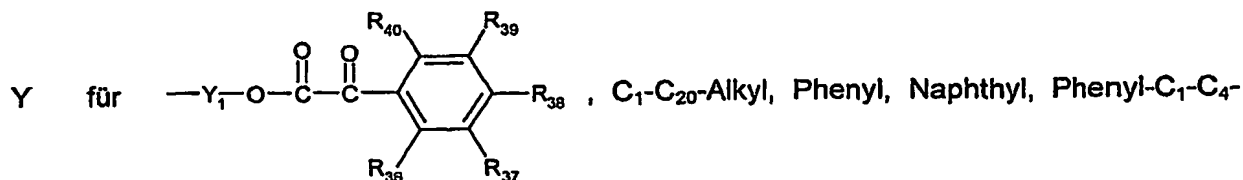
R_{41} C_1 - C_8 -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl und/oder ein bis drei C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet;

R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl, Phenoxy oder/und $-OCOR_{41}$ substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl bedeuten, oder C_2 - C_{12} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist, darstellen, oder R_{42} und R_{43} unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder/und C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Naphthyl bedeuten;

R_{44} und R_{45} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder/und Phenyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, bedeuten, oder C_2 - C_{12} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist, darstellen, oder R_{44} und R_{45} Phenyl, $-COR_{41}$ oder SO_2R_{46} bedeuten, oder R_{44} und R_{45} zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, welcher ausserdem durch -O- oder $-NR_{47}-$ unterbrochen sein kann

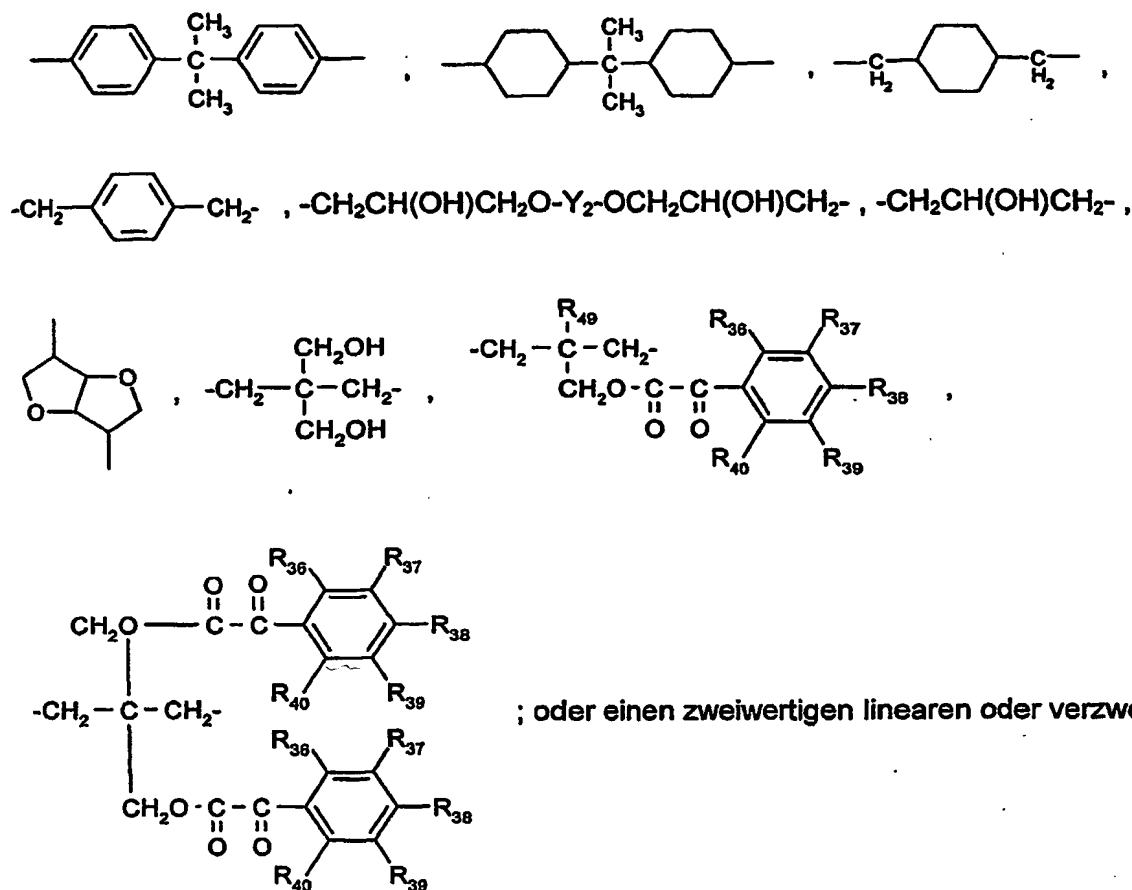
R_{46} C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder 4-Methylphenyl ist;

R_{47} Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit OH oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet;



alkyl oder einen einwertigen linearen oder verzweigten Siloxanrest steht;

Y_1 C_1 - C_{12} -Alkylen, C_4 - C_8 -Alkenylen, C_4 - C_8 -Alkinylen, Cyclohexylen, durch ein oder mehrere -O-, -S- oder $-NR_{40}-$ unterbrochenes C_4 - C_{40} -Alkylen oder Phenylen bedeutet oder



Siloxanrest darstellt;

Y_2 die Bedeutung von Y_1 hat, mit Ausnahme der Formel

$\text{---} \text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH}) \text{CH}_2 \text{O} \text{---} \text{Y}_2 \text{---} \text{OCH}_2 \text{CH}(\text{OH}) \text{CH}_2 \text{---}$;

R_{48} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl bedeutet; und

R_{49} Wasserstoff, CH_2OH oder C_1 - C_4 -Alkyl ist.

Interessant ist ein wie vorstehend beschriebenes Verfahren, worin in der Zusammensetzung die Komponente (d) mindestens eine Verbindung der Formel I oder/und II, insbesondere eine Mischung aus einer Verbindung der Formel I und einer Verbindung der Formel II, ist.

C_1 - C_{12} -Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - oder C_1 - C_4 -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl.

C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl und C₂-C₅-Hydroxyalkyl sind z.B. are C₁-C₁₀-, C₂-C₁₀-, C₁-C₈-, C₂-C₈-, C₂-C₄- und C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend beschrieben, jedoch mono- oder polysubstituiert mit OH. Z.B. sind von 1 bis 6, z.B. 1 bis 4, oder ein oder zwei OH-Substituenten am Alkylrest positioniert. Beispiele sind Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Dihydroxypropyl, Hydroxypropyl, Dihydroxyethyl, insbesondere Hydroxyethyl.

Bei C₃-C₈-Cycloalkyl handelt es sich um lineares oder verzweigtes Alkyl, welches mindestens einen Ring enthält z.B. Cyclopropyl, Cyclopentyl, Methyl-Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methyl- oder Dimethyl-Cyclohexyl, oder Cyclooctyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl.

C₂-C₂₀-Alkyl, das ein oder mehrmals durch O-Atome unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-9, z.B. 1-7 oder 1 oder 2 mal durch O unterbrochen. Sind die Reste durch mehrere O unterbrochen, so sind die O-Atome jeweils durch mindestens eine Methylengruppe voneinander getrennt. Es ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_y-CH₃, mit y = 1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ oder -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃.

C₁-C₁₂-Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkoxy. Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyl-oxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

C₂-C₁₂-Alkenyl-Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt, sowie linear oder verzweigt sein und sind beispielsweise C₂-C₈-, C₂-C₆-, C₄-C₈-, C₄-C₆-, C₆-C₈- oder C₂-C₄-Alkenyl. Beispiele sind Vinyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 1-Hexenyl, 1-Octenyl, Decenyl oder Dodecenyl, insbesondere Allyl. R₄ als C₂-C₈-Alkenyl ist z.B. C₂-C₆-, insbesondere C₂-C₄-Alkenyl.

Phenyl-C₁-C₆-alkyl bedeutet z.B. Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl oder α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl. Bevorzugt ist Phenyl-C₁-C₄-alkyl, insbesondere Phenyl-C₁-C₂-alkyl.

C₁-C₆-Alkylphenyl-C₁-C₆-alkyl ist beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzyl, 2,6-Dimethylbenzyl, 2,4,6-Trimethylphenylethyl, 4-Methylbenzyl oder 4-Methylphenylethyl, insbesondere 2,4,6-Trimethylbenzyl.

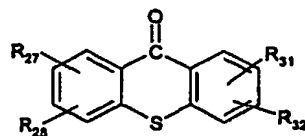
Substituiertes Phenyl ist ein- bis fünffach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor.

Bilden R₇ und R₈ oder R₂₄ und R₂₅ oder R₃₃ und R₃₄ jeweils zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der ausserdem noch O- oder S-Atome oder eine Gruppe NR₁₁ bzw. NR₂₆ enthalten kann, so handelt es sich dabei z.B. um gesättigte oder ungesättigte Ringe, beispielsweise um Aziridin, Pyrrol, Pyrrolidin, Oxazol, Thiazol, Pyridin, 1,3-Diazin, 1,2-Diazin, Piperidin oder Morpholin.

Bedeutend in der Formel III R₂₉ und R₃₀, jeweils in der o-Position zur Carbonylgruppe; zusammen

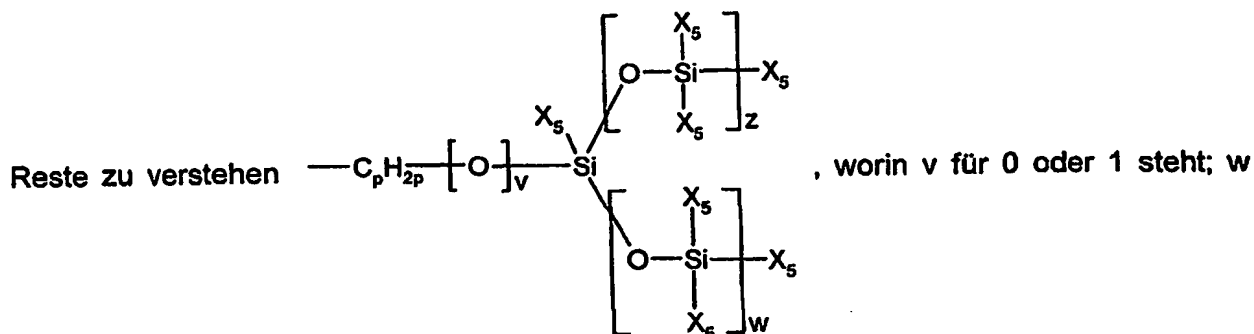
mit einem S-Atom, so wird eine Thioxanthonstruktur



erhalten.

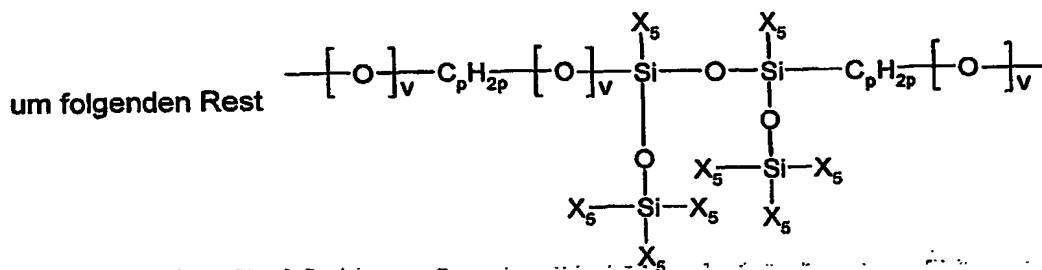
Einwertige oder zweiwertige lineare oder verzweigte Siloxanreste im Zusammenhang der vorliegenden Anmeldung können z.B. auch lineare oder verzweigte Alkyleneinheiten oder Oxaalkyleneinheiten enthalten.

Unter einem einwertigen linearen oder verzweigten Siloxanrest sind beispielsweise folgende



eine Zahl von 0 bis 100 und z eine Zahl von 1 bis 100 darstellen; und X_5 für $\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl}$ steht. Der Rest C_pH_{2p} ist linear oder verzweigt.

Beispiele für zweiwertige lineare oder verzweigte Siloxanreste können z.B. ebenfalls lineare oder verzweigte Alkyleneinheiten oder Oxaalkyleneinheiten enthalten. Es handelt sich z.B.



Beispiele für geeignete Photoinitiatoren mit Siloxanresten sind der EP 1072326 zu entnehmen.

Photoinitiatorverbindungen wie vorstehend beschrieben sind in der Technik bekannt. Sie sind zum Teil kommerziell erhältlich und ihre Herstellung ist in der Literatur publiziert und dem Fachmann bekannt. Die Herstellung von α -Hydroxyketonen ist beispielsweise in EP 3002, EP 161463, EP 487993, EP 368850, die von α -Aminoacetophenonen in EP 3002, EP 284561, EP 805152 offenbart. Die Herstellung von Mono-, Bis- und Trisacylphosphinoxiden ist z.B. aus EP 7508, EP 184095, WO 96/07662 bekannt.

Bevorzugt als radikalische Photoinitiatoren im erfindungsgemässen Verfahren sind

1-Benzoylcyclohexanol ([®]Irgacure 184, Ciba Spezialitätenchemie), 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-1-phenyl-1-propan-1-ol ([®]Irgacure 2858, Ciba Spezialitätenchemie), 1-[4-(2-

Acryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on ([®]Irgacure 651, Ciba Spezialitätenchemie), (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan ([®]Irgacure 369, Ciba Spezialitätenchemie), (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan ([®]Irgacure 907, Ciba Spezialitätenchemie), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid ([®]Irgacure 819, Ciba Spezialitätenchemie), Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentyl-phosphinoxid, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon ([®]Darocur 1173, Ciba Spezialitätenchemie), 2-Hydroxy-2-methyl-1-(4-isopropyl-phenyl)-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-(4-dodecyl-phenyl)-propanon, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinsäureethylester, Poly{2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)phenyl]propan-1-on}, Gemisch aus 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon, Phenylglyoxylsäuremethylester, 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäuremethylester, Thioxanthon, Chlorothioxanthon, Isopropylthioxanthon, Benzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon, 4,4'-Bis(diethylamino)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 1-Chloro-4-propoxy-thioxanthon, 2,4-Dimethyl- oder 2,4-Diethylthioxanthon. Natürlich können auch beliebige Mischungen der vorstehend erwähnten Verbindungen eingesetzt werden.

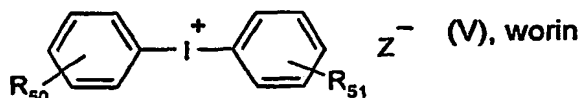
Geeignet sind beispielsweise auch Photoiniatorverbindungen, welche siloxanhaltige Reste enthalten. Solche Verbindungen sind besonders geeignet zur Verwendung in Lacken, insbesondere Automobillacken, die mit dem erfindungsgemässen Verfahren gehärtet werden. In diesem Fall werden die Photoiniatoren nicht möglichst homogen in der zu härtenden Formulierung verteilt, sondern gezielt an der Oberfläche der zu härtenden Beschichtung angereichert, es findet also eine gezielte Orientierung des Initiators zur Oberfläche der Formulierung hin statt. Werden siloxanhaltige zu härtende Formulierungen verwendet, so sind solche siloxanhaltigen Photoiniatoren besonders zweckmässig, da sie eine homogene Verteilung des Initiators in der Formulierung gewährleisten.

Weitere geeignete Beispiele für Photoiniatoren sind J.V. Crivello, K. Dietliker, Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation, Band III, 2. Ausgabe, insbesondere Seiten 276-298, zu entnehmen.

Die vorstehende Aufzählung ist im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung lediglich als beispielhaft und keineswegs als limitierend zu verstehen.

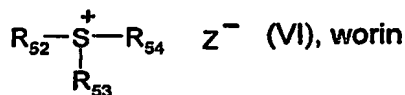
Geeignete Photoinitiatoren zur Vernetzung der Komponente (b) sind z.B. kationische Photoinitiatoren wie z.B. aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Iodonium-Salze wie sie z.B. in US 4950581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 beschrieben sind, oder Cyclopentadienylaren-eisen(II)-Komplexsalze, z.B. $(\eta^6\text{-Iso-propylbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)-hexafluorophosphat}$ oder photolatente Säuren auf Oximbasis, wie beispielsweise in GB 2348644, US 4450598, US 4136055, WO 00/10972, WO 00/26219 beschrieben, verwendet.

Bevorzugte photolatente Säuren sind beispielsweise Verbindungen der Formel V, VI und VII

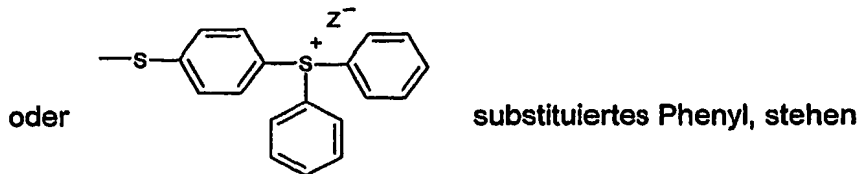


R_{50} und R_{51} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, mit OH substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy, halogen, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, Cycloalkyl, insbesondere Methyl, Isopropyl oder Isobutyl stehen; und

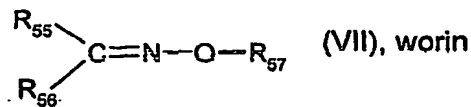
Z für ein Anion, insbesondere PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$, Cl, Br, HSO_4^- , $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$, F-SO_3^- , $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$, $\text{CH}_3\text{-SO}_3^-$, ClO_4^- , PO_4^- , NO_3^- , SO_4^- , $\text{CH}_3\text{-SO}_4^-$, $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_4^-$ steht;



R_{52} , R_{53} und R_{54} unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder mit -S-Phenyl



Z wie vorstehend definiert ist;



R_{55} und R_{56} unabhängig voneinander für $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array} \right]_q R_{58}$, (CO)O-C₁-C₄-Alkyl, CN oder C₁-

C₁₂-Halogenoalkyl stehen;

R_{57} C₁-C₁₈Alkylsulfonyl, C₁-C₁₀Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃alkylsulfonyl, C₃-C₃₀-Cycloalkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeutet, wobei die Gruppen Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl der Reste C₃-C₃₀Cycloalkylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl unsubstituiert sind oder mit einem oder mehreren Halogen, C₁-C₄Haloalkyl, CN, NO₂, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-X₄-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₄-Alkyl-O(CO)-, C₁-C₄alkyl-(CO)O-, R₆₇OSO₂-

und/oder -NR₆₀R₆₁; substituiert sind; oder R_{57} C₂-C₆-Haloalkanoyl, Halobenzoyl, $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{R}_{64} \\ | \\ \text{R}_{63} \end{array}$

, $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{R}_{64} \\ | \\ \text{X}_2-\text{R}_{65} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{X}_3-\text{R}_{66} \\ | \\ \text{X}_2-\text{R}_{65} \end{array}$ darstellt;

X₁, X₂ und X₃ unabhängig voneinander O oder S bedeuten;

q für 0 oder 2 steht; und

R_{58} C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Camphoryl, unsubstituiertes Phenyl oder Phenyl substituiert mit einem oder mehreren Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, OR₅₉, SR₅₉ oder NR₆₀R₆₁ bedeutet;

R_{59} C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl darstellt;

R_{60} und R_{61} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Hydroxyalkyl sind, oder R_{60} und R_{61} zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch O-Atome oder eine NR₆₂-Gruppe enthält, bilden;

R_{62} Wasserstoff, Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₂-C₅-Hydroxyalkyl darstellt;

R_{63} , R_{64} , R_{65} und R_{66} unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiertes Phenyl darstellen; und

R_{67} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder TolyI bedeutet.

Die spezifischen Bedeutungen der Reste sind wie oben beschrieben.

Verbindungen der Formeln V, VI und VII sind allgemein bekannt und z.T. kommerziell erhältlich. Ihre Herstellung ist dem Fachmann bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben.

Geeignete Iodoniumsalze sind z.B. TolyI-cumyl-iodonium-tetrakis(pentafluorophenyl)-borat, 4-[(2-Hydroxy-tetradecyloxy)phenyl]-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat oder -hexafluorophosphat (SarCat® CD 1012; Sartomer), TolyI-cumyl-iodonium-hexafluorophosphat, 4-isobutylphenyl-4'-methylphenyl-iodonium-hexafluorophosphat, 4-octyloxyphenyl-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat oder -hexafluoroantimonat, Bis(-dodecylphenyl)-iodonium hexafluoroantimonat oder -hexafluorophosphat, Bis(4-methylphenyl)-iodonium-hexafluorophosphat, Bis(4-methoxyphenyl)iodonium-hexafluorophosphat, 4-Methylphenyl-4'-ethoxyphenyl-iodonium-hexafluorophosphat, 4-Methylphenyl-4'-dodecylphenyl-iodonium-hexafluorophosphat, 4-Methylphenyl-4'-phenoxyphenyl-iodonium-hexafluorophosphat. Die Herstellung von Iodoniumsalzen ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise aus US 4151175, US 3862333, US 4694029, EP 562897, US 4399071, US 6306555, WO 98/46647 J. V. Crivello, "Photoinitiated Cationic Polymerization" in: UV Curing: Science and Technology, Editor S. P. Pappas, Seiten 24-77, Technology Marketing Corporation, Norwalk, Conn. 1980, ISBN No. 0-686-23773-0; J. V. Crivello, J. H. W. Lam, Macromolecules, 10, 1307 (1977) und J. V. Crivello, Ann. Rev. Mater. Sci. 1983, 13, Seiten 173-190 und J. V. Crivello, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 4241-4254 (1999).

Geeignete Sulfoniumsalze sind beispielsweise unter den Handelsnamen ®Cyracure UVI-6990, ®Cyracure UVI-6974 (Union Carbide), ®Degacure KI 85 (Degussa), SP-55, SP-150, SP-170 (Asahi Denka), GE UVE 1014 (General Electric), SarCat® KI-85 (= Triarylsulfonium-hexafluorophosphat; Sartomer), SarCat® CD 1010 (= gemischtes Triarylsulfonium-hexafluoroantimonat; Sartomer); SarCat® CD 1011 (= gemischtes Triarylsulfonium-hexafluorophosphat; Sartomer) erhältlich.

Geeignete Oximsulfonate und deren Herstellung sind z.B. WO 00/10972, WO 00/26219, GB 2348644, US 5450598, WO 98/10335, WO 99/01429, EP 780729, EP 821274, US 5237059, EP 571330, EP 241423, EP 139609, EP 361907, EP 199672, EP 48615, EP 12158 zu entnehmen.

Weitere photolatente Säurespender sind von M. Shirai und M. Tsunooka in Prog. Polym. Sci., Vol. 21, 1-45 (1996), in Form einer Übersicht zusammengefasst.

Bevorzugte photolatente Säuren im erfindungsgemässen Verfahren sind 4-Octyloxyphenyl-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat, 4-(2-Hydroxy-tetradecyl-1-oxphenyl)-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat, 4-Decyloxyphenyl-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat, 4-Decylphenyl-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat 4-Isopropylphenyl-4'-methylphenyl-iodonium-tetra(penta-fluorophenyl)borat, 4-Isopropylphenyl-4'-methylphenyl-iodonium-hexafluorophosphat, 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyl-iodonium-tetra(pentafluorophenyl)borat, 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyl-iodonium-hexafluorophosphat, ®Cyracure 6974 und ®Cyracure UVI 6990 von Union Carbide, (η^6 -Isopropylbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen-II-hexafluorophosphat,

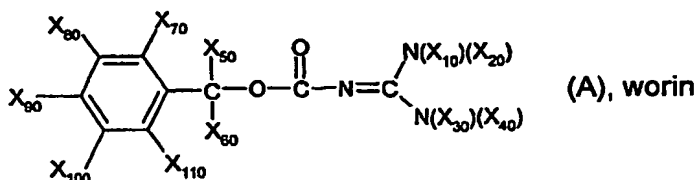
Beispiele für geeignete Oximsulfonate sind α -(Methylsulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid, α -(Methylsulfonyloxyimino)-3-methoxybenzylcyanid, α -(Methylsulfonyloxyimino)-3,4-dimethylbenzylcyanid, α -(Methylsulfonyloxyimino)-thiophen-3-acetonitril, α -(Isopropylsulfonyloxyimino)-thiophen-2-acetonitril, cis/trans- α -(Dodecylsulfonyloxyimino)-thiophen-2-acetonitril, usw.. Oximverbindungen, welche andere Säuren als Sulfonsäuren abgeben sind ebenfalls geeignet und beispielsweise in WO 00/26219 offenbart.

Die vorstehende Aufzählung ist im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung lediglich als beispielhaft und keineswegs als limitierend zu verstehen.

Als photolatente Basen kommen beispielsweise verkappte Aminverbindungen in Frage, z.B. generell die in der Technik bekannten photolatenten Basen. Beispiele sind Verbindungen der Klassen o-Nitrobenzyloxycarbonylamine, 3,5-Dimethoxy- α,α -dimethylbenzyloxycarbonylamine, Benzoincarbamate, Derivate von Aniliden, photolatente Guanidine, generell photolatente tertiäre Amine, wie z.B. Ammoniumsalze von α -Ketocarbonsäuren, oder anderen Carboxylaten, Benzhydrylammoniumsalze, N-(Benzophenonylmethyl)-tri-N-alkylammonium-triphenylalkylborate, photolatente Basen auf der Basis von Metallkomplexen, wie z.B. Kobaltaminkomplexe, Wolfram- und Chrompyridinium-pentacarbonylkomplexe, anionengenerierende Photoinitiatoren basierend auf Metallen, wie z.B. Chrom- und Kobaltkomplexe "Reinecke Salze" oder Metalloporphyrine. Beispiele dafür sind in J.V. Crivello, K. Dietliker "Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation", Band III von "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", 2. Ed., J. Wiley and Sons/SITA Technology (London), 1998, publiziert.

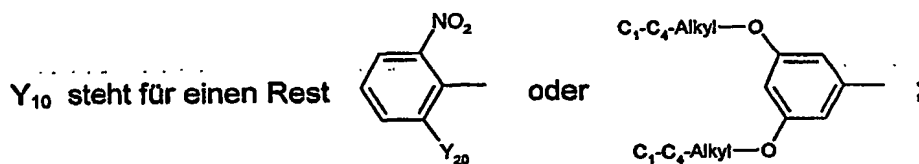
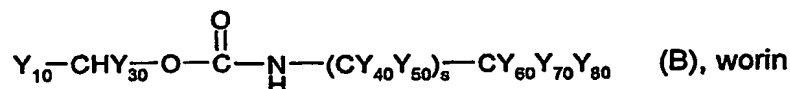
Weiterhin als Komponente (d) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen geeignet sind Basen wie in der der WO 97/31033 beschrieben. Dabei handelt es sich insbesondere um

latente Basen auf Basis von sekundären Aminen, Guanidinen oder Amidinen. Beispiele sind Verbindungen der Formel (A)



X_{10} , X_{20} , X_{30} , X_{40} , X_{50} , X_{60} , X_{70} , X_{80} , X_{90} , X_{100} und X_{110} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Arylalkyloxy, Aryl-N-, Alkyl-N-, Arylalkyl-N-, Alkylthio, Arylthio, Arylalkylthio, NO-, CN, einen Carbonsäureesterrest, einen Carbonsäureamidrest, einen Keton- oder Aldehydrest darstellen, oder X_{10} , X_{20} , X_{30} und X_{40} eine Ringstruktur bilden können und worin X_{50} , X_{60} , X_{70} , X_{80} , X_{90} , X_{100} und X_{110} unabhängig von X_{10} , X_{20} , X_{30} und X_{40} eine- oder mehrere weitere Ringstrukturen bilden können.

Andere geeignete photolatente Basen sind in der EP 764698 offenbart. Es handelt sich dabei um verkappte Aminoverbindungen, z.B. der Formel (B)



Y_{20} bedeutet Wasserstoff oder NO_2 ;

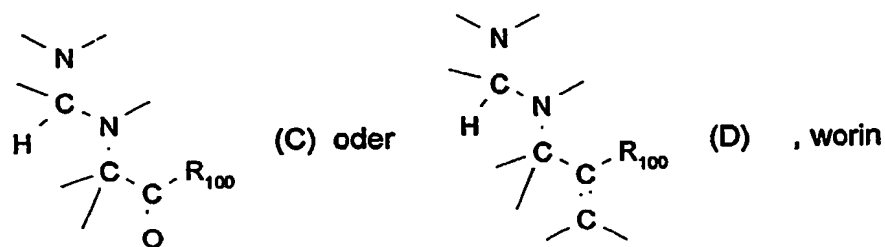
Y_{30} ist Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl;

Y_{40} , Y_{50} , Y_{60} , Y_{70} und Y_{80} bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder F; und

s ist eine Zahl von 15 bis 29.

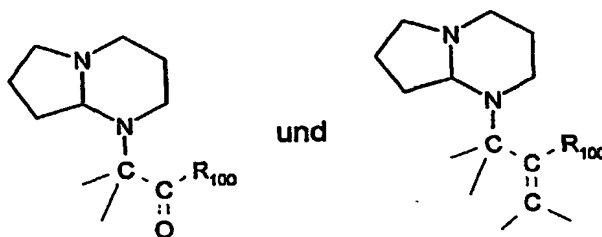
Insbesondere können auch Verbindungen auf Basis von α -Aminoketonen, wie in WO 98/32756 beschrieben, auf Basis von α -Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumketonen und Arylboraten, wie aus der WO 98/38195 bekannt, und, auf Basis von α -Aminoalkenen gemäss WO 98/41524, eingesetzt werden.

In den erfindungsgemässen Zusammensetzungen finden bevorzugt Verbindungen Verwendung, welche bei der Belichtung mit sichtbarem Licht oder UV-Licht eine Amidgruppe abspalten. Sie enthalten ein Strukturelement der Formel



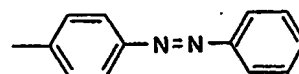
R₁₀₀ einen zur Lichtabsorption im Wellenlängenbereich von 200 bis 650 nm befähigten aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeutet, der bei der Absorption eine Spaltung der benachbarten Kohlenstoff-Stickstoffbindung bewirkt.

Besonders interessant sind



Beispiele für R₁₀₀ sind Phenyl, Biphenylyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Pyrenyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphtho[2,3-β]thienyl, Thianthrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Thioxanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyll, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyll, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyll, Chinazolinyll, Cinnolinyll, Pteridinyl, Carbazolyl, β-Carbolinyll, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyll, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Terphenyl, Stilbenyl, Fluorenyll oder Phenoxazinyl darstellt, wobei diese Reste unsubstituiert oder z.B. mit Alkyl, Alkenyl, Alkinyll, Halogenalkyl, NO₂, Aminogruppen, N₃, OH, CN, Alkoxy, Alkylthio, Alkylcarbonyll, Alkoxycarbonyll oder

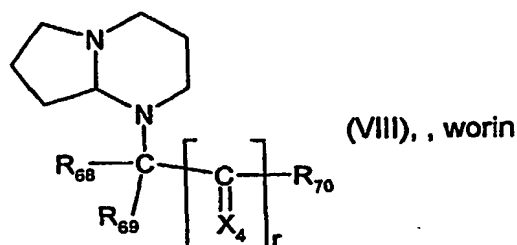
Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, oder R₁₀₀ ist



gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert mit z.B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyll, Halogenalkyl,

NO₂, Aminogruppen, N₃, OH, CN, Alkoxy, Alkylthio, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Halogen.

Bevorzugte photolatente Basen sind beispielsweise Verbindungen der Formel VIII



r für 0 oder 1 steht;

X_4 CH₂ oder O bedeutet;

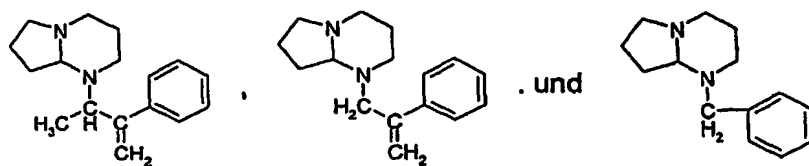
R_{68} und R_{69} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl darstellen; und

R_{70} unsubstituiertes oder mit C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht.

Die Herstellung der Verbindungen der Formeln (C), (D) und (VIII) ist bekannt und in WO 98/32756, WO 98/38195, WO 98/41524 und WO 00/10964 beschrieben. Diesen Schriften sind ebenfalls konkrete Beispiele für diese Verbindungen zu entnehmen.

Weiterhin geeignet als photolatente Basenspender sind die in der EP 898202 beschriebenen α -Aminoketonverbindungen, wie z.B. (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan oder (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan.

Bevorzugte photolatente Basen im erfindungsgemässen Verfahren sind zum Beispiel



In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr Photoinitiatoren zu verwenden. Dabei kann es sich um Gemische von mehreren radikalischen Photoinitiatoren, Gemische von mehreren photolatenten Säuren, Gemische mehrerer photolatenter Basen, aber auch um Gemische von radikalischen Photoinitiatoren mit photolatenten Säuren (z.B. zur Verwendung in sogenannten Hybridsystemen) oder Ge-

mische von radikalischen Photoinitiatoren und photolatenten Basen oder um Gemische von radikalischen Photoinitiatoren mit photolatenen Säuren und photolatenten Basen handeln.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator (d) zweckmässig in einer Menge von 0.05 bis 20 Gew.-%, z.B. 0.05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 20 Gew.-%, z.B. 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Die angegebene Menge Photoinitiator bezieht sich auf die Summe aller zugegebenen Photoinitiatoren, wenn Mischungen derselben verwendet werden.

Hervorzuheben ist ein Verfahren, worin eine Zusammensetzung enthaltend

- (a) mindestens eine radikalisch polymerisierbare Verbindung oder
- (b) mindestens eine Verbindung, die unter Einwirkung einer Säure eine Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditions-Reaktion eingehen kann, oder
- (c) mindestens eine Verbindung, die unter Einwirkung einer Base eine Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditions-Reaktion eingehen kann, oder
- ein Gemisch aus Komponenten (a) und (b), oder
- ein Gemisch aus Komponenten (a) und (c); und
- (d) mindestens eine photolatente Verbindung, die durch Plasmaentladung aktivierbar ist; auf ein Substrat aufgebracht und anschliessend in einem Plasmaentladungsraum gehärtet wird.

Als durch Plasma härtbare Systeme sind beispielsweise auch Formulierungen anzusehen, wie sin US 5446073 beschrieben sind. Es handelt sich dabei z.B. um Formulierungen, die Charge-Transfer-Komplex-Verbindungen enthalten, welche sich aus mindestens einer ungesättigten Verbindung die eine Elektronendonorgruppe enthält und einer Verbindung, die eine Elektronenakzeptor-Gruppe enthält, zusammensetzen. Zur Härtung solcher Formulierungen benötigt man in der Regel keinen Photoinitiator. Beispiele sind Formulierungen aus Malein-, Fumar oder Itaconsäureestern, -amiden, -amid-halbestern, als Elektronenakzeptor-Gruppe und Vinylether-, Alkenylether-Verbindungen. Zur spezifischen Beschreibung wird auf das vorstehend genannte US Patent verwiesen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch das beschichtete Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mittels des erfindungsgemässen Verfahrens beschichtet ist.

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive (e) enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2-CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, 2,4-Bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N-butyl-amino]-6-(2-hydroxyethyl)amino-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2,4-Bis[1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-6-chloro-s-triazin und N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylen-diamin.

6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxy-phenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Beispiele für als Komponenten (e) geeignete UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind auch "Krypto-UVA" wie sie z.B. in der EP 180548 beschrieben sind. Weiterhin können latente UV-Absorber, wie z.B. von Hida et al in RadTech Asia 97, 1997, Seite 212 beschrieben, verwendet werden.

Weiterhin können in der Technik übliche Zusätze, wie beispielsweise Antistatika, Verlaufshilfsmittel und Adhäsionsverbesserer eingesetzt werden.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können als weitere Additive (e) eine Vielzahl von Aminen zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen, z.B. vom Typ des Benzophenons. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z.B. in der EP 438123 und GB 2180358 beschrieben.

Es ist auch möglich, den Zusammensetzungen in der Technik übliche Kettenübertragungsreagenzien zuzusetzen. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzthiazol.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z.B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe als zusätzliches Additiv (e) einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z.B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z.B. t-Butylhydroperoxid, wie z.B. in der EP 245639 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können als weitere Additive (e) auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z.B. Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP 445624 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze (e) sind - je nach Verwendungszweck - optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, sowohl weisse als auch bunte Pigmente, Farbstoffe, Antistatika, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikrogaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z.B. im US 5013768 beschrieben.

Die Wahl der Additive richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet und den für dieses Gebiet gewünschten Eigenschaften. Die vorstehend beschriebenen Additive (e) sind in der Technik üblich und werden demnach in der Technik üblichen Mengen eingesetzt. Der Anteil an zusätzlichen Additiven (e) in den erfindungsgemässen Formulierungen beträgt beispielsweise 0.01 bis 10 Gew.-%, etwa 0.05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 5 Gew.-%.

Eine Beschleunigung der Vernetzung kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren (f) geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acylicumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Als Photosensibilisatoren können beispielsweise auch die oben angegebenen Amine betrachtet werden.

Weitere Beispiele für solche Photosensibilisatoren sind

1. Thioxanthane

Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorothioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 1-Methoxycarbonylthioxanthon, 2-Ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-Methoxyethoxycarbonyl)-thioxanthon, 4-Butoxycarbonylthioxanthon, 3-Butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-Cyano-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-phenylsulfurylthioxanthon, 3,4-Di-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]-thioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morpholinoethyl)-thioxanthon, 2-Methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthon, 2-Methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)-thioxanthon, 2-Morpholinomethylthioxanthon, 2-Methyl-6-morpholinomethylthioxanthon, N-Allylthioxanthone-3,4-dicarboximid, N-Octylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-thioxanthon-3,4-dicarboximid, 1-Phenoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, Thioxanthon-2-polyethyleneglycolester, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

2. Benzophenone

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxy benzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorobenzophenon 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4,4'-Diethylaminobenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-(4-Methylthiophenyl)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)-benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 4-Benzoyl-N,N,N-trimethylbenzolmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid Monohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)-benzophenon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl-benzolmethanaminiumchlorid;

3. 5-Acylicumane

3-Benzoylkumarin, 3-Benzoyl-7-methoxykumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(propoxy)-kumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichlorokumarin, 3-Benzoyl-6-chloro-kumarin, 3,3'-Carbonyl-bis[5,7-di(propoxy)-kumarin], 3,3'-Carbonyl-bis(7-methoxykumarin), 3,3'-Carbonyl-bis(7-diethylamino-kumarin), 3-Isobutyroylkumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-diethoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(allyloxy)-kumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminokumarin, 3-Benzoyl-7-diethylaminokumarin, 3-Isobutyroyl-7-dimethylaminokumarin, 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 5,7-dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 3-Benzoylbenzo[f]kumarin, 7-Diethylamino-3-thienoylkumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxykumarin;

4. 3-(Aroylmethylen)-thiazoline

3-Methyl-2-benzoylmethylene- β -naphthothiazolin, 3-Methyl-2-benzoylmethylene-benzothiazolin, 3-Ethyl-2-propionylmethylen- β -naphthothiazolin;

5. Andere Carbonylverbindungen

Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 2-Acetylnaphthalin, 2-Naphthaldehyd, 9,10-Anthrachinon, 9-Fluorenon, Dibenzosuberone, Xanthon, 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopentanone, α -(Para-dimethylaminobenzyliden)ketone, wie 2-(4-Dimethylamino-benzyliden)-indan-1-one oder 3-(4-Dimethylamino-phenyl)-1-indan-5-yl-propenone, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid.

Der Anteil an Sensibilisatoren (f) in den erfindungsgemässen Formulierungen beträgt beispielsweise 0.01 bis 10 Gew.-%, etwa 0.05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 5 Gew.-%.

Die Formulierungen können auch Farbstoffe und/oder weisse oder farbige Pigmente (g) enthalten. Es können, je nach Anwendungszweck sowohl anorganische als auch organische Pigmente verwendet werden. Solche Zusätze sind dem Fachmann bekannt, einige Beispiele sind Titandioxid-Pigmente, z.B. vom Rutil- oder Anatas-Typ, Russ, Zinkoxid, wie Zinkweiss, Eisenoxide, wie Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromgelb, Chromgrün, Nickeltitangelb, Ultramarinblau, Kobaltblau, Bismutvanadat, Cadmiumgelb oder Cadmiumrot. Beispiele für organische Pigmente sind Mono- oder Bisazopigmente, sowie Metallkomplexe davon, Phthalocyaninpigmente, polycyclische Pigmente, wie z.B. Perylen-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Chinacridon- oder Triphenylmethanpigmente, sowie Diketo-Pyrrolo-Pyrol-, Isoindolinon-, z.B. Tetrachlorisoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin-, Benzimidazol- und Chinophthalonpigmente.

Die Pigmente können einzeln aber auch im Gemisch in den Formulierungen eingesetzt werden.

Die Pigmente werden, je nach Verwendungszweck, den Formulierungen in in der Technik üblichen Mengen beigelegt, beispielsweise in einer Menge von 0.1 bis 60 Gew.-%, 0.1 bis 30 Gew.-% oder 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Formulierungen können beispielsweise auch organische Farbstoffe der verschiedensten Klassen enthalten. Beispiele sind Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Metallkomplexfarbstoffe. Übliche Konzentrationen sind beispielsweise 0.1 bis 20 %, insbesondere 1 bis 5 %, bezogen auf die gesamte Masse.

Je nach verwendeter Formulierung können auch Verbindungen die Säuren neutralisieren, insbesondere Amine als Stabilisatoren eingesetzt werden. Geeignete Systeme sind beispielsweise in JP-A 11-199610 beschrieben. Beispiele sind Pyridin und Derivate davon, N-Alkyl- oder N,N-Dialkylaniline, Pyrazin-Derivate, Pyrrol-Derivate usw..

Erfindungsgegenstand ist auch ein Verfahren wie vorstehend beschrieben, worin die Zusammensetzung neben der photolablen Komponente (d) noch andere Additive (e), Sensibilisatorverbindungen (f) oder/und Farbstoffe oder Pigmente (g) enthält.

Ausserdem Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, worin die Zusammensetzung als weiteres Additiv (e) mindestens ein Lichtschutzmittel oder/und mindestens eine UV-Absorber Verbindung enthält.

Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Zusammensetzungen können für verschiedene Beschichtungszwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, wie Siebdruckfarbe, Flexodruckfarbe oder Offsetdruckfarbe, als Klarlack, als Buntlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Pulverlacke, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff.

Bevorzugt sind die mit dem erfindungsgemässen Verfahren zu härtenden Zusammensetzungen Lacke.

In Lacken werden häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten, verwendet.

Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE 2308830 beschrieben sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann beispielsweise auch zur Härtung von strahlungshärtbaren Pulverlackformulierungen verwendet werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann ebenfalls auch zur Härtung von Beschichtungen im Elektronikbereich, beispielsweise Photoresists (das kann beispielsweise auch unter Verwendung von Masken geschehen) eingesetzt werden, sowie z.B. zur Härtung von Verbundmassen oder zur Herstellung von Druckplatten.

Als Substrate für das Aufbringen der zu härtenden Zusammensetzungen eignen sich z.B. anorganische und organische Substrate aller Art, wie z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO_2 , auf denen z.B. eine Schutzschicht aufgebracht werden soll.

Holz, Metall, Kunststoff sind bevorzugt.

Als Substrat kann ebenfalls ein Basislack dienen.

Ausserdem ist es möglich mehrere Schichten zu applizieren, beispielsweise einen farbgebenden Basislack und einen Klarlack und beide Beschichtungen mittels des erfindungsgemässen Verfahrens gemeinsam zu härten.

Das zu behandelnde anorganische oder organische Substrat kann in beliebiger fester Form vorliegen. Bevorzugt liegt das Substrat in Form eines Pulvers, einer Faser, einer Folie oder als dreidimensionales Werkstück vor.

Bevorzugt ist das anorganische oder organische Substrat ein thermoplastisches, elastomeres, strukturvernetztes oder vernetztes Polymer, ein Metalloxid, ein Glas oder ein Metall.

Beispiele für thermoplastische, elastomere, strukturvernetzte oder vernetzte Polymere sind nachfolgend aufgeführt.

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE).

Polyolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).

b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.
4. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C_5 - C_9) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).
6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie

deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlórsulfo- niertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Co- polymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid- Vinylacetat.

9. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Po- lyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmeth- acrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen unge- sättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copo- lymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymer.

11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylen- oxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Poly- amiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten an- dererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Tolol-Diamin und Aminoessigsäure-Polyamids. hergestellt aus

Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylterephthalat, Polybutylterephthalat, Poly-1,4-dimethylcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z.B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.

27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.

28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/-EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/-Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll auch Papier als strukturvernetztes Polymer verstanden werden, insbesondere in Kartonform, welcher noch zusätzlich mit beispielsweise Teflon® beschichtet sein kann. Derartige Substrate sind beispielsweise im Handel erhältlich.

Bevorzugt handelt es sich bei dem thermoplastischen, vernetzten oder strukturvernetzten Kunststoff um ein Polyolefin, Polyamid, Polyacrylat, Polycarbonat, Polystyrol oder um einen Acryl/Melamin-, Alkyd- oder Polyurethanlack.

Besonders bevorzugt ist Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid und Polyimid. Die Kunststoffe können in Form von Folien, Spritzgussteilen, Extrusionswerkstücken, Fasern, Filzen oder Geweben vorliegen.

Als anorganische Substrate kommen vor allem Gläser, Metalloxide und Metalle in Betracht. Es kann sich dabei um Silikate und Halbmetall- oder Metalloxid Gläser handeln, die bevorzugt als Pulver mit mittleren Teilchendurchmessern von 10 nm bis 2000 µm vorliegen. Es kann sich sowohl um kompakte als auch poröse Teilchen handeln. Beispiele für Oxide und Silikate sind SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MgO, NiO, WO₃, Al₂O₃, La₂O₃, Silikagele, Tone und Zeolithe. Bevorzugte anorganische Substrate neben den Metallen sind Silicagele, Aluminiumoxid, Titanoxid oder Glas und deren Gemische.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester wie Methyläthylketon, Isobutylnitril, Diäthyläther, Cyclopentanon, Cyclohexanon,

N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell z.B. auch durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Dem Fachmann sind die geeigneten Schichtdicken für die jeweiligen Anwendungsgebiete, z.B. Druckfarben- oder Anstrichstoffbereich, bekannt. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen je nach Anwendungsgebiet Werte von etwa 1-100 μm , z.B. 5-80 μm , insbesondere 10-60 μm .

Besonders interessant ist das erfindungsgemässe Verfahren für die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, Fahrzeugteilen oder ganzen Fahrzeugen, insbesondere Automobilen.

Erfindungsgemäss ist eine Beschichtung, erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren.

Möglichkeiten Plasmen unter Vakuumbedingungen zu erhalten sind vielfach in der Literatur beschrieben worden. Die elektrische Energie kann dabei auf induktivem oder kapazitivem Wege eingekoppelt werden. Es kann sich um Gleichstrom oder Wechselstrom handeln, wobei die Frequenz des Wechselstroms von wenigen kHz bis in den MHz- Bereich variieren kann. Eine Einspeisung im Mikrowellenbereich (GHz) ist ebenfalls möglich.

Die Erzeugung von Niedertemperatur-Plasmen ist bekannt und beispielsweise von A. T. Bell, "Fundamentals of Plasma Chemistry" in "Technology and Application of Plasma Chemistry", herausgegeben von J. R. Holahan und A. T. Bell, Wiley, New York (1974) oder von H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1),1, (1983) beschrieben.

Als primäre Plasmagase können beispielsweise N_2 , He, Ar, Kr oder Xe einzeln oder als Gemisch verwendet werden. Ausserdem können beispielsweise auch Metalle und Metallhalogenide zum Dotieren zugegeben werden.

Die Härtungskammer ist zweckmässig eine Kammer, z.B. aus Stahl, welche mit mehreren Ein-, bzw. Auslässen versehen ist, um einmal sowohl die Erzeugung eines Vakuums zu ermöglichen, wie auch den Einlass des jeweiligen Gases zur Erzeugung des Plasmas. Die Kammer ist mit einer Magneteinrichtung oder geeigneten Elektroden ausgestattet, mit deren Hilfe die Plasmaanregung erfolgt. Entsprechende Anlagen sind in der Technik bekannt und käuflich zu erwerben (beispielsweise von der Firma Roth & Rau Oberflächentechnik AG, Deutschland).

Die Härtung der Beschichtung erfolgt durch das in der Kammer erzeugte Plasma. Dazu wird das Wellenlängenspektrum, welches durch die Plasmaentladung des jeweilig verwendeten Gases oder Gasgemisches erzeugt (emittiert) wird, wirksam. Das sind beispielsweise Mikrowellen, Wellenlängen von 50 bis 850 nm, etwa 50 bis 700 nm, bevorzugt 150 bis 700 nm, insbesondere 200 bis 600 nm.

Gegebenenfalls kann nach der Behandlung in der Plasmakammer ein thermischer Schritt nachgeschaltet werden. Es ist auch möglich, das beschichtete Substrat vor der Behandlung in der Plasmakammer einer thermischen Behandlung auszusetzen, sowie sowohl eine thermische Vorbehandlung als auch eine thermische Nachbehandlung durchzuführen. Eine gleichzeitige Behandlung der zu härtenden Beschichtung mit Plasma und Wärme ist ebenfalls denkbar. Die thermische Behandlung erfolgt z.B. durch Konvektion (Umlufttrocknung) und/oder insbesondere durch Bestrahlen mit IR-Lampen. Die Temperaturen richten sich in der Regel nach dem jeweiligen verwendeten Bindemittelsystem und liegen z.B. zwischen Raumtemperatur und 150°C , z.B. $25-150^{\circ}\text{C}$ oder $50-150^{\circ}\text{C}$. Bei Pulverlacken können die Temperaturen auch höher liegen, z.B. bis zu 250°C .

Die Härtung von Beschichtungen mittels Plasma hat im Vergleich zur herkömmlichen Härtung mittels ultravioletter Strahler einen entscheidenden Vorteil. Bei der Härtung eines unregelmässig geformten dreidimensionalen Gegenstandes in der Plasmakammer werden alle Bereiche von der Strahlungsenergie erreicht, während bei der Bestrahlung mit Licht Schattengebiete nicht ausreichend oder überhaupt nicht bestrahlt und daher

unregelmässig gehärtet werden. So ist das erfindungsgemässe Verfahren beispielsweise auch zur Härtung grosser beschichteter Teile z.B. ganzer Fahrzeugkarosserien, einsetzbar.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Wenn Alkyl- oder Alkoxyreste mit mehr als drei C-Atomen ohne Hinweis auf deren isomere Form angegeben sind, so beziehen sich die Angaben auf die jeweiligen n-Isomere.

Beispiel 1:

Durch Mischen der folgenden Komponenten wird eine strahlenhärtbare Formulierung bereitet:

- 89.0 Teile 75% Epoxyacrylates in Hexandioldiacrylat ([®]Ebecryl 604; UCB, Belgien)
- 10.0 Teile Polyethylenglykol-400-Diacrylat ([®]Sartomer SR 344; Sartomer)
- 1.0 Teile Sillkondiacrylat ([®]Ebecryl 350, UCB, Belgien)
- 2.0 Teile Phenyl 1-hydroxycyclohexyl-keton ([®]Irgacure 184, Ciba Spezialitätenchemie, Schweiz)

In eine Vakuumanlage mit einem Volumen von ca. 100 Litern, die mit einer ECR-Plasma Quelle RR 2509 (Roth & Rau Oberflächentechnik AG, Deutschland) ausgerüstet ist, wird eine Siliziumscheibe, welche mit der oben beschriebenen Formulierung beschichtet worden ist, auf einem Substrathalter eingebracht.

Nach dem Abpumpen des Rezipienten der Anlage auf einen Basisdruck von ca. 10^{-5} mbar wird, je nach Art der Plasmaanregung, über einen Mass Flow Controller Argon oder Stickstoff bis zu einem Arbeitsdruckbereich von 0.01 mbar für ein Mikrowellenplasma oder von ca. 0.003 mbar für ein ECR Plasma in den Rezipienten eingelassen und das Plasma gezündet. Zur Erzeugung der Plasmen wird eine Leistung von ca. 400 bis 600 Watt eingespeist. Nach einer Expositionszeit von 90 Sekunden wird die Plasmabehandlung abgebrochen und der Rezipient belüftet. Die beschichteten Scheiben werden entnommen. Die aufgebrachte Lackschicht ist gehärtet.

Beispiel 2

In eine Vakuumanlage mit einem Volumen von ca. 100 Litern, die mit einer HF-Parallelplatten-Plasma Anordnung ausgerüstet ist, wird eine mit der Formulierung gemäss Beispiel 1 beschichtete Siliziumscheibe, auf die untere Platte der Anordnung, die als

Substrathalter gestaltet ist, eingebracht. Nach dem Abpumpen des Rezipienten der Anlage auf einen Basisdruck von ca. 10^{-5} mbar wird über einen Mass Flow Controller Argon oder Stickstoff bis zu einem Arbeitsdruckbereich von 0.01 mbar in den Rezipienten eingelassen und durch Anlegen einer Spannung an ein aus dem Substratträger selbst und einer Gegenelektrode bestehenden Parallelplatten-Elektrodensystem, die Gasentladung erzeugt, das HF-Plasma gezündet. Zur Erzeugung dieses Plasmas wird eine Leistung von ca. 10 bis 200 Watt eingespeist. Nach einer Expositionszeit von 90 Sekunden wird die Plasmabehandlung abgebrochen und der Rezipient belüftet. Die beschichteten Scheiben werden entnommen. Die aufgebrauchte Lackschicht ist gehärtet.

Beispiel 3

Die folgende strahlenhärtbare Formulierung wird wie in Beispiel 1 beschrieben appliziert und im Plasma gehärtet:

- 60.0 Teile Bisphenol-A-Epoxidharz ([®]Araldit GY 250, von Vantico),
- 24.0 Teile Trimethylolpropantriglycidylether ([®]Grinolit V51-31, von Emschemie),
- 16.0 Teile C_{12/14}-Alkylglycidylether ([®]Grinolit Epoxid 8, von Emschemie), und

Die Formulierung wird auf 50°C erwärmt und in Gegenwart von Glasperlen als Hilfsmittel während 20 Minuten durch Rühren gleichmässig vermisch. Es werden 1.5% (4-Isobutylphenyl)-p-tolyl-iodonium-hexafluorophosphat zugegeben und durch Rühren in der Formulierung gelöst.

Beispiel 4

Die folgende strahlenhärtbare Formulierung wird wie in Beispiel 1 beschrieben appliziert und im Plasma gehärtet:

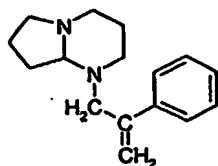
- 40.9 Teile Araldite[®] CY 179 (Cycloaliphatisches Diepoxid, der Firma Ciba
Spezialitätenchemie)
- 5.0 Teile Tone[®] 0301 (Polycaprolactontriol, Kettenübertragungsreagenz, der Firma
UCC)
- 2.0 Teile Dipropylenglycol

In diese Formulierung werden 1.5 % 4-Octyloxyphenyl-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat eingearbeitet.

Beispiel 5

1.3 Gewichtsteile des unten beschriebenen Urethanacrylates werden mit 1 Gewichtsteil des unten beschriebenen Malonatesters gemischt. Diesem Harzgemisch werden 2.5% der

photolatenten Base



und 0.5% Quantacure®ITX zugesetzt. Die

Formulierung wird wie in Beispiel 1 beschrieben appliziert und im Plasma gehärtet.

Herstellung des Urethanacrylats auf Basis von Isophorondiisocyanat und 4-Hydroxybutylacrylat.

Die Reaktion wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, alle verwendeten käuflichen Chemikalien werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1566,8 g (13,78 Mol NCO) Isophorondiisocyanat, 2,3 g Dibutylzinndilaurat, 2,3 g 2,5-Ditertiärbutyl-p-Kresol und 802,8 g Butylacetat werden in einem Dreihalskolben mit Kühler und Zutropfeinrichtung vorgelegt. Man lässt trockenen Stickstoff durch das Reaktionsgemisch perlen und erhöht die Temperatur langsam auf 60°C. Man gibt 1987 g (13,78 Mol) 4-Hydroxybutylacrylat zu, wobei sich die Reaktionslösung langsam auf 80°C erwärmt. Die Temperatur wird bei 80°C gehalten und die Zutropfeinrichtung wird mit Butylacetat (86,6 g) gespült. Man verfolgt die Reaktion durch Titration der Restmenge Isocyanat und beendet sie, wenn der Isocyanatgehalt unter 0,2%, bezogen auf den Festkörper, beträgt. Man erhält ein Reaktionsprodukt mit den folgenden physikalischen Eigenschaften:

Restmenge 4-Hydroxybutylacrylat: < 0,002% bezogen auf den Festkörper (HPLC Analyse),

Farbe: << Gardner 1,

Viskosität: 43 cPa s (20°C),

Festkörper: 79,3% (1 Stunde bei 140°C),

GPC Daten (Polystyrol-Standard), M_n 778, M_w 796, $d=1,02$.

- Herstellung des Malonat-Polyesters

Die Reaktion wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, alle verwendeten käuflichen Chemikalien werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Kondensator werden 1045 g 1,5 Pentandiol, 1377,4 g Diethylmalonat und 242,1 g Xylol vorsichtig zum Rückfluss erhitzt. Die Maximaltemperatur der Reaktionsmischung beträgt 196°C während die Temperatur am Kondensatorkopf auf 79°C gehalten wird. 862 g Ethanol, entsprechend einem Umsatz von 97,7%, werden so abdestilliert. Danach wird Xylol unter Vakuum bei einer Temperatur von 200°C abgezogen. Das erhaltene Polymer hat einen Festkörpergehalt von 98,6%, eine Viskosität

von 2710 mmPa s und eine Säurezahl von 0,3 mg KOH/g bezogen auf den Festkörper. M_n beträgt 1838, M_w 3186, die Farbe beträgt 175 auf der APHA Skala (Verfahren der American Public Health Association; "Hazen-Farbzahl"; ISO 6271).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Härtung

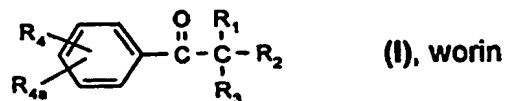
einer Zusammensetzung enthaltend

- (a) mindestens eine radikalisch polymerisierbare Verbindung oder
 - (b) mindestens eine Verbindung, die unter Einwirkung einer Säure eine Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditions-Reaktion eingehen kann, oder
 - (c) mindestens eine Verbindung, die unter Einwirkung einer Base eine Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditions-Reaktion eingehen kann, oder
- ein Gemisch aus Komponenten (a) und (b), oder
ein Gemisch aus Komponenten (a) und (c); und
- (d) mindestens eine photolatente Verbindung, die durch Plasmaentladung aktivierbar ist; dadurch gekennzeichnet, dass
die Härtung in einem Plasmaentladungsraum durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin in der Zusammensetzung die Komponente (d) ein radikalischer Photoinitiator, eine photolatente Säure oder eine photolatente Base ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin in der Zusammensetzung die Komponente (d) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Benzophenone, Benzophenonderivate, Acetophenon, Acetophenonderivate, Halomethylbenzophenone, Halomethylarylsulfone, Dialkoxyacetophenone, Anthracen, Anthracenderivate, Thioxanthon, Thioxanthonderivate, 3-Ketocumarin, 3-Ketocumarinderivate, Anthrachinon, Anthrachinonderivate, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonderivate, α -Sulfonylacetophenonderivate 4-Aroyl-1,3-Dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, Phenylglyoxalate und Derivate davon, dimeren Phenylglyoxalate, Perester, Monoacylphosphinoxide, Bisacylphosphinoxide, Trisacylphosphinoxide, Halomethyltriazine, Titanocene, Boratverbindungen, O-Acyloximverbindungen, Campherchinonderivate, Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze, Eisenarylkomplexe, Oximsulfonsäureester oder photolatenten Amine, ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 worin in der Zusammensetzung die Komponente (d) mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III oder/und IV ist



R₁ C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy bedeutet;

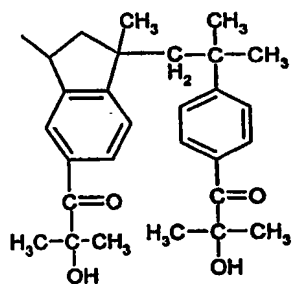
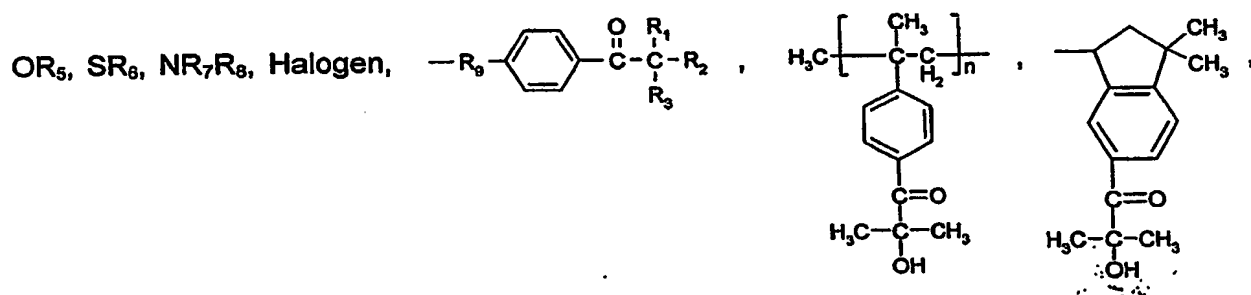
R₂ Phenyl, OR₅ oder NR₇R₈ ist;

R₃ eine der für R₁ gegebenen Bedeutungen hat oder C₃-C₁₂-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkylphenyl-C₁-C₆-alkyl darstellt;

oder R₁ und R₃, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

wobei, wenn R₁ und R₃ beide Alkoxy bedeuten R₂ Phenyl ist;

R₄ und **R_{4a}** unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl,



oder einen einwertigen linearen oder verzweigten Siloxan-Rest

stehen;

n für eine Zahl von 1 bis 10 steht;

R₅ und **R₆** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkenyl, Phenyl, Benzyl, Si(CH₃)₃ oder $\text{---}[\text{C}_a\text{H}_{2a}\text{X}]_b\text{---R}_{10}$ bedeuten;

R₇ und **R₈** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₂-C₅-Hydroxyalkyl bedeuten, oder R₇ und R₈ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch O-Atome oder eine NR₁₁-Gruppe enthält, bilden;

R_9 eine Einfachbindung, O, S, NR_{11} , $-CH_2CH_2-$ oder $\begin{array}{c} R_{12} \\ | \\ -C- \\ | \\ R_{13} \end{array}$ ist;

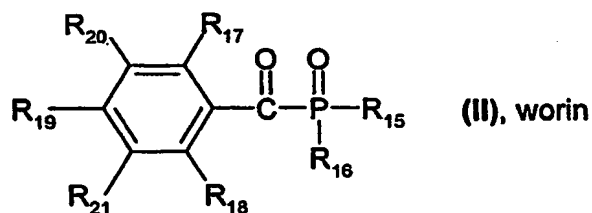
a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 12 stehen;

X S, O oder NR_{11} ist;

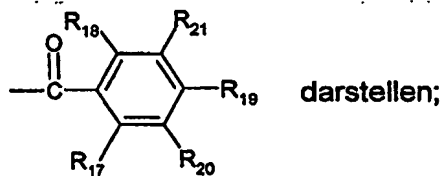
R_{10} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-C=C-R_{14} \\ | \quad | \\ R_{12} \quad R_{13} \end{array}$ ist;

R_{11} Wasserstoff, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_2 - C_5 -Hydroxyalkyl bedeutet; und

R_{12} , R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind;



R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy; Phenyl, welches gegebenenfalls mit einem oder mehreren OR_{22} , SR_{23} , NR_{24} , R_{25} , C_1 - C_{12} -Alkyl oder Halogen substituiert ist; bedeuten oder R_{15} und R_{16} Biphenyl, Naphthyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl oder

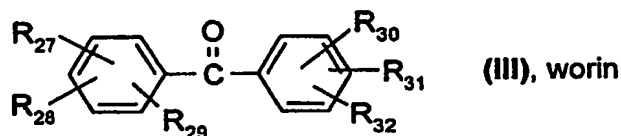


R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, CF_3 oder Halogen bedeuten;

R_{19} , R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, CF_3 oder Halogen bedeuten;

R_{22} , R_{23} , R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C_2 - C_{20} -Alkyl, welches durch O-Atome unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; darstellen; oder R_{24} und R_{25} zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch O- oder S-Atome oder eine NR_{26} -Gruppe enthält, bilden; und

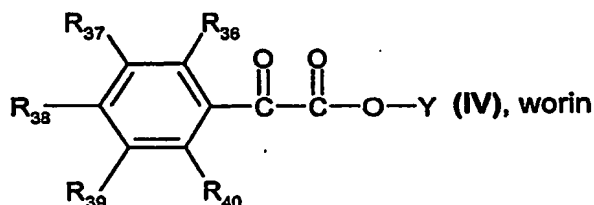
R₂₆ Wasserstoff, Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl bedeutet;



R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁ und R₃₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Naphthyl, -OR₃₅, -SR₃₅, -(CO)O(C₁-C₄-Alkyl), Halogen, NR₃₃R₃₄ oder einen einwertigen linearen oder verzweigten Siloxanrest darstellen, oder R₂₉ und R₃₀, jeweils in der o-Position zur Carbonylgruppe, zusammen ein S-Atom darstellen; und

R₃₃ und R₃₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Hydroxyalkyl sind, oder R₃₃ und R₃₄ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch O-Atome oder eine NR₁₁-Gruppe enthält, bilden; und

R₃₅ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₆-Hydroxyalkyl oder Phenyl bedeutet;



R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉ und R₄₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit OH, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, Naphthyl, Halogen, CN und/oder -OCOR₄₁ substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl bedeuten, oder C₂-C₁₂-Alkyl, welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist, bedeuten, oder R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉ und R₄₀ für OR₄₂, SR₄₃, NR₄₄R₄₅, Halogen, einen einwertigen linearen oder verzweigten Siloxanrest oder unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl oder/und ein oder zwei C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, wobei die Substituenten OR₄₂, SR₄₃, NR₄₄R₄₅ über die Reste R₄₂, R₄₃, R₄₄ und/oder R₄₅ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder einem der C-Atome des Phenylringes 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden können;

R₄₁ C₁-C₈-Alkyl oder unsubstituiertes oder mit ein bis drei C₁-C₄-Alkyl und/oder ein bis drei C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet;

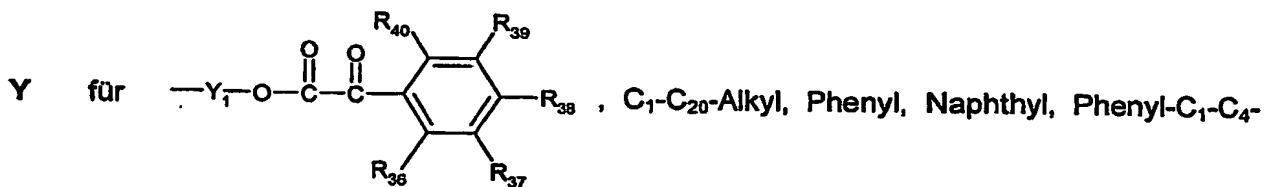
R₄₂ und R₄₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit OH, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, Phenoxy oder/und -OCOR₄₁ substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl bedeuten, oder C₂-C₁₂-Alkyl, welches durch ein oder mehrere C-Atome unterbrochen ist, darstellen, oder R₄₂

und R_{43} unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl oder/und C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Naphthyl bedeuten;

R_{44} und R_{45} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder/und Phenyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, bedeuten, oder C_2 - C_{12} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist, darstellen, oder R_{44} und R_{45} Phenyl, $-COR_{41}$ oder SO_2R_{46} bedeuten, oder R_{44} und R_{45} zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, welcher ausserdem durch $-O-$ oder $-NR_{47}-$ unterbrochen sein kann

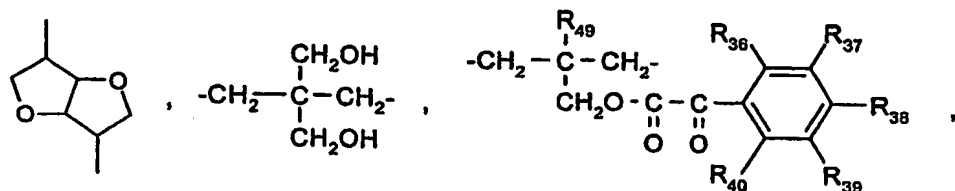
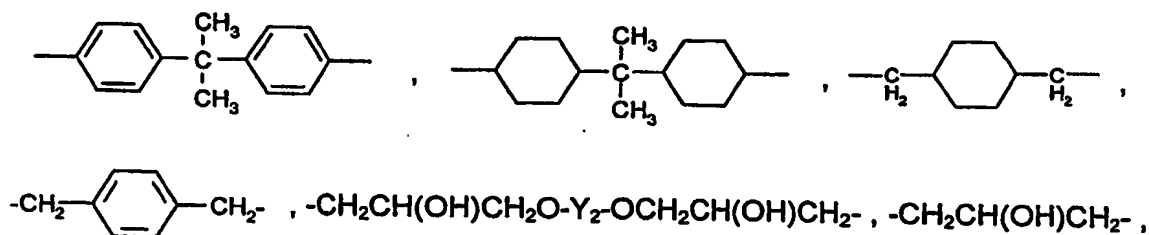
R_{46} C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder 4-Methylphenyl ist;

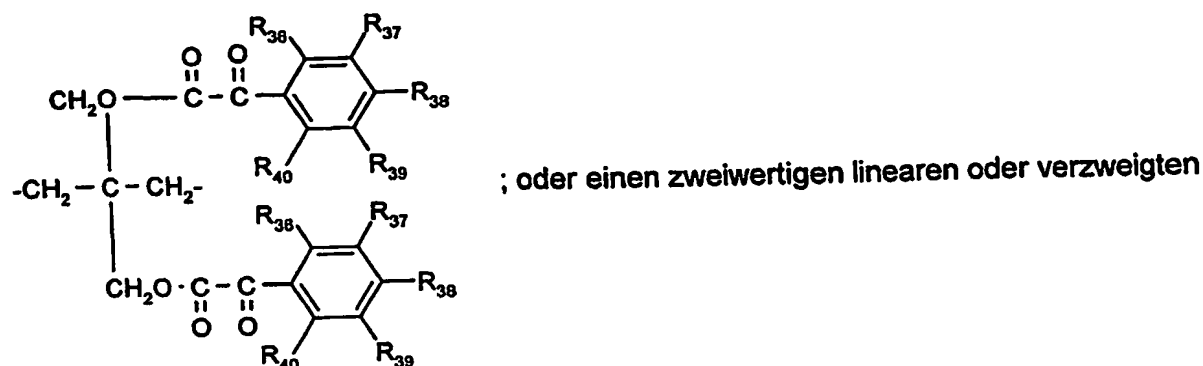
R_{47} Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit OH oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet;



alkyl oder einen einwertigen linearen oder verzweigten Siloxanrest steht;

Y_1 C_1 - C_{12} -Alkylen, C_4 - C_8 -Alkenylen, C_4 - C_8 -Alkinylen, Cyclohexylen, durch ein oder mehrere $-O-$, $-S-$ oder $-NR_{48}-$ unterbrochenes C_4 - C_{40} -Alkylen oder Phenylen bedeutet oder Y_1 eine Gruppe.





Siloxanrest darstellt;

Y_2 die Bedeutung von Y_1 hat, mit Ausnahme der Formel

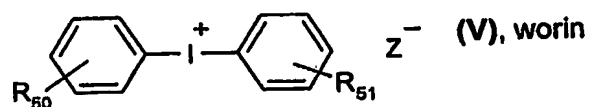
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{Y}_2-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$;

R_{48} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl bedeutet; und

R_{49} Wasserstoff, CH_2OH oder C_1 - C_4 -Alkyl ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin in der Zusammensetzung die Komponente (d) mindestens eine Verbindung der Formel I oder/und II, insbesondere eine Mischung aus einer Verbindung der Formel I und einer Verbindung der Formel II, ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 worin in der Zusammensetzung die Komponente (d) mindestens eine Verbindung der Formel V, VI oder/und VII ist

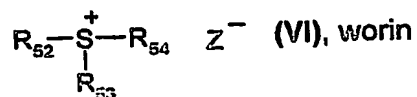


R_{50} und R_{51} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, mit OH substituiertes C_1 - C_{20} -Alkoxy, halogen, C_2 - C_{12} -Alkenyl, Cycloalkyl, insbesondere Methyl, Isopropyl oder Isobutyl stehen; und

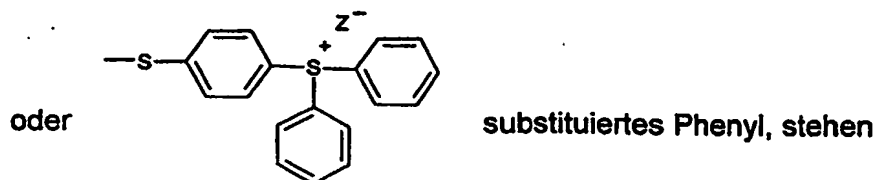
Z für ein Anion, insbesondere PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$, Cl^- , Br^- , HSO_4^- , $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$, F-

SO_3^- , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$, $\text{CH}_3\text{-SO}_3^-$, ClO_4^- , PO_4^- , NO_3^- , SO_4^- , $\text{CH}_3\text{-SO}_4^-$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_4^-$

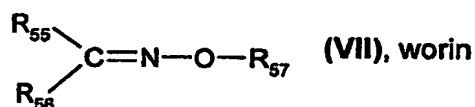
steht;



R_{52} , R_{53} und R_{54} unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder mit $-S$ -Phenyl



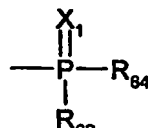
Z wie vorstehend definiert ist;

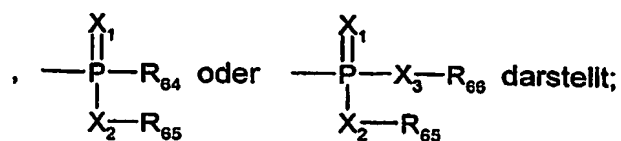


R_{55} und R_{56} unabhängig voneinander für $-\left[\begin{array}{c} O \\ || \\ C \end{array} \right]_q R_{58}$, $(CO)O-C_1-C_4$ -Alkyl, CN oder C_1 -

C_{12} -Halogenoalkyl stehen;

R_{57} C_1-C_{18} Alkylsulfonyl, C_1-C_{10} Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl- C_1-C_3 alkylsulfonyl, C_3-C_{30} -Cycloalkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeutet, wobei die Gruppen Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl der Reste C_3-C_{30} Cycloalkylsulfonyl, Phenyl- C_1-C_3 alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl unsubstituiert sind oder mit einem oder mehreren Halogen, C_1-C_4 Haloalkyl, CN, NO_2 , C_1-C_{16} -Alkyl, Phenyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-X_4 -Alkoxy, Phenoxy, C_1-C_4 -Alkyl-O(CO)-, C_1-C_4 alkyl-(CO)O-, $R_{57}OSO_2$ -

und/oder $-NR_{60}R_{61}$; substituiert sind; oder R_{57} C_2-C_6 -Haloalkanoyl, Halobenzoyl, 



X_1 , X_2 und X_3 unabhängig voneinander O oder S bedeuten;

q für 0 oder 2 steht; und

R_{58} C_1-C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Camphoryl, unsubstituiertes Phenyl oder Phenyl substituiert mit einem oder mehreren Halogen, C_1-C_{12} -Alkyl, OR_{59} , SR_{59} oder $NR_{60}R_{61}$ bedeutet;

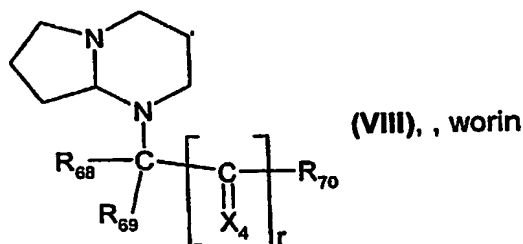
R_{59} C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl, Phenyl- C_1-C_4 -alkyl oder C_1-C_{12} -Hydroxyalkyl darstellt;

R_{60} und R_{61} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_8 -Hydroxyalkyl sind, oder R_{60} und R_{61} zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls noch O-Atome oder eine NR_{62} -Gruppe enthält, bilden; R_{62} Wasserstoff, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_2 - C_5 -Hydroxyalkyl darstellt;

R_{63} , R_{64} , R_{65} und R_{66} unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Haloalkyl; unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen substituierendes Phenyl darstellen; und

R_{67} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder TolyI bedeutet.

7. Verfahren nach Anspruch 1 worin in der Zusammensetzung die Komponente (d) mindestens eine Verbindung der Formel VIII ist



r für 0 oder 1 steht;

X_4 CH_2 oder O bedeutet;

R_{68} und R_{69} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl darstellen; und

R_{70} unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenylyl steht.

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung neben der photolatenten Komponente (d) noch andere Additive (e), Sensibilisatorverbindungen (f) oder/und Farbstoffe oder Pigmente (g) enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die Zusammensetzung als weiteres Additiv (e) mindestens ein Lichtschutzmittel oder/und mindestens eine UV-Absorber Verbindung enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 1, worin es sich bei der Zusammensetzung um einen Lack handelt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung als polymerisierbare Komponente lediglich radikalisch polymerisierbare Verbindungen (a) enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin die radikalisch polymerisierbare Verbindung mindestens ein mono-, di-, tri- oder tetra-funktionelles Acrylatmonomer und/oder ein mono-, di-, tri- oder tetra-funktionelles acrylatfunktionelles Oligomer umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung als polymerisierbare Komponente lediglich kationisch polymerisierbare oder vernetzbare Verbindungen (b) enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung als polymerisierbare Komponente eine Mischung von mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Verbindung (a) und mindestens einer kationisch polymerisierbaren Verbindung (b) enthält.

15. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mittels des Verfahrens nach Anspruch 1 beschichtet ist.

16. Beschichtungen, erhältlich nach einem Verfahren gemäss Anspruch 1.

Zusammenfassung

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Härtung von unterschiedlichen polymerisierbaren Zusammensetzungen, enthaltend einen geeigneten Photoinitiator, wobei die Härtung mittels eines Plasmas in einem Plasmaentladungsraum erfolgt.